

**Reaktionen von Magnesiumdiorganylen
mit Nickel(0)- und Nickel(II)-Verbindungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
WILFRIED KASCHUBE
aus Pritzwalk

1987

**Reaktionen von Magnesiumdiorganyle
mit Nickel(0)- und Nickel(II)-Verbindungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

WILFRIED KASCHUBE

aus Pritzwalk

1987

Referent: Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 1987

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter der Leitung von Professor Dr. Günther Wilke am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr in der Zeit von Juli 1984 bis Dezember 1986.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. Günther Wilke, meinem verehrten Doktorvater, gilt mein besonderer Dank für die Aufnahme am Institut, zahlreiche fördernde Diskussionen und die mir stets gewährte freundliche Unterstützung.

Herrn Dr. K.R. Pörschke danke ich für die Einführung in das Arbeitsgebiet, zahlreiche anregende Diskussionen und die Durchsicht des Manuskriptes.

Für die Vermessung und Hilfe bei der Interpretation der
NMR- und IR-Spektren sowie für die Durchführung der
MS- und GC-Analysen danke ich den Herren
Priv. Doz. Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott, Dr. K. Seevogel,
Dr. D. Henneberg, Priv. Doz. Dr. G. Schomburg
und ihren Mitarbeitern.

Herrn Prof. Dr. C. Krüger und seinen Mitarbeitern sei für
die Durchführung der Kristallstrukturanalysen gedankt.

Frau Ute Morley und Frau Birgit Krzossa gilt mein herzlicher Dank
für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften
danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Für Hedwig

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

I.	Einleitung	1
II.	Zur selektiven Hydrierung von Vinylcyclohexen zu Vinylcyclohexan	4
III.	Herstellung von solvatfreiem Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (5)	12
III.1.	2-(3-Cyclohexenyl)ethylmagnesiumbromid (7a) aus n-PrMgBr und vch und anschließende Umsetzung zu zirkonhaltigem Bis(2-(3-cyclohexenyl)-ethylmagnesium (5b)	13
III.2.	Reines 2-(3-Cyclohexenyl)ethylmagnesiumbromid (7b) aus 1-Brom-2-(3-cyclohexenyl)ethan	14
III.3.	Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (5)	15
IV.	Einfluß verschiedener Faktoren auf die Spaltung der Mg-C-Bindung von 5	17
IV.1.	Einfluß der Metalle Titan, Zirkon oder Chrom	17
IV.2.	Einfluß des Wasserstoffs auf die Spaltung der Mg-C-Bindung	18
IV.3.	Hydrierung von 5 in verschiedenen Lösungsmitteln	18
IV.4.	Hydrierung von 5 in Gegenwart von Lewis-Säuren	25
IV.5.	Umsetzung von Ni(cdt) mit Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (5)	30
V.	al-H als Schutzgruppe für Vinylcyclohexen	36
VI.	Bekannte Reaktionen von Hauptgruppenmetallalkylen mit Übergangsmetall-Verbindungen	40
VI.1.	Reaktionen von Hauptgruppenmetallalkylen bzw. -hydriden mit Nickel(0)-Komplexen	41
VI.2.	Reaktionen von Grignardreagenzien mit Übergangsmetall-Verbindungen	45
VII.	Umsetzungen von Alken-Nickel(0)-Komplexen mit Grignardverbindungen	50
VIII.	Reaktionen von Nickel(0)-Komplexen mit Magnesiumdiorganyle	51
VIII.1.	Reaktionen von Ni(cdt)	52
VIII.2.	Reaktionen von Ni(C ₂ H ₄) ₃ (20) mit (n-Donor)MgMe ₂	53

VIII.3.	Reaktionen von 20 mit weiteren n-Donor-Magnesiumdiorganylen	58
VIII.4.	Reaktionen von 20 mit Dialkenylmagnesium-Verbindungen	62
VIII.5.	Kristallstruktur von $(\text{tmeda})\text{MgCH}_3(\mu\text{-CH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (38c)	63
VIII.6.	Diskussion der Bindungsverhältnisse	66
VIII.7.	Diskussion der Ergebnisse	68
IX.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)dimethylnickel(II) (14)	69
IX.1.	Bekannte Ligand-NiR ₂ -Komplexe	69
IX.2.	$(\text{tmeda})\text{NiMe}_2$ (14)	72
X.	Reaktionen von $(\text{tmeda})\text{NiMe}_2$ (14) mit elektronenarmen Olefinen	75
X.1.	Bekannte $(\text{tmeda})\text{Ni}(\pi\text{-Ligand})$ -Komplexe	75
X.2.	Synthese von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{tetracyanoethen})$ (56)	76
X.3.1.	Synthese von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{tetrafluorethen})$ (57)	77
X.3.2.	Bekannte Nickel-Tetrafluorethen-Komplexe	78
X.3.3.	Kristallstruktur von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{tfe})$ (57)	79
X.4.	$(\text{tmeda})\text{Ni-bis}(\text{acrylsäuremethylester})$ (59) und $(\text{tmeda})\text{Ni-bis}(\text{methylvinylketon})$ (60)	83
X.4.1.	$(\text{tmeda})\text{Ni(ame)}_2$ (59)	83
X.4.2.	Kristallstruktur von $(\text{tmeda})\text{Ni(ame)}_2$ (59)	87
X.4.3.	$(\text{tmeda})\text{Ni(mvk)}$ (60)	89
XI.	Über (Amin)bis(ethen)nickel(0)-Komplexe	90
XI.1	$(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (61) und $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Ni}(\text{CO})_3$ (62)	91
XI.2.	$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (63)	92
XI.3.	$(\text{HNEt}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (64)	93
XI.4.	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (65)	93
XI.5.	$(\text{NH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (66)	94
XII.	Zusammenfassung	95

Experimenteller Teil

XIII.	Ausgangsstoffe und analytische Verfahren	100
XIII.1.	Lösungsmittel und Reagenzien	100
XIII.2.	Analytische Methoden	100
XIII.3.	Ausgangsstoffe	102
XIV.1.	Zirkon-haltiges Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (5b)	106
XIV.2.	Solvat- und übergangsmetallfreies Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)-magnesium (5)	107
XV.	Untersuchungen zur Hydrierung von Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)-magnesium (5)	110
XV.1.	Einfluß von Cr, Ti oder Zr auf die Spaltung der Mg-C-Bindung	110
XV.2.	Umsetzung von 5 mit Wasserstoff	111
XV.3.	Hydrierung von 5 in verschiedenen Lösungsmitteln	111
XV.4.	Umsetzungen von Magnesiumdialkylen mit Ni(cdt)	116
XVI.1.	(2-(3-Cyclohexenyl)ethyl)(diethyl)aluminium (18)	121
XVI.2.	Hydrierung von 18	122
XVII.	Umsetzungen von Nickel(0)-Komplexen mit Grignard-Verbindungen	123
XVII.1.	Umsetzung von Ni(cdt) mit CH_3MgBr	123
XVII.2.	Umsetzung von Ni(cdt) mit PhMgBr	124
XVII.3.	Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit CH_3MgBr	124
XVII.4.	Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit PhMgBr	124
XVIII.	Nickel(0)-Komplexe mit Magnesiumdiorganylen	125
XVIII.1.	Umsetzung von Ni(cdt) mit $(\text{tmeda})\text{MgMe}_2$	125
XVIII.2.	Umsetzung von Ni(cdt) mit $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\text{MgPh}_2$	125
XVIII.3.	Komplexe aus $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ und $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$	126
XVIII.3.1.	(Diethylether)(methyl)(μ -methyl)magnesium-bis(ethen)nickel(0) (38a)	126
XVIII.3.2.	Bis(tetrahydrofuran)(methyl)(μ -methyl)magnesium-bis(ethen)nickel (0) (38b)	127

XVIII.3.3.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(methyl)(μ -methyl)-magnesiumbis(ethen)nickel(0) (38c)	127
XVIII.4.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(ethyl)(μ -ethyl)-magnesiumbis(ethen)nickel(0) (39)	129
XVIII.5.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(propyl)(μ -propyl)-magnesiumbis(ethen)nickel(0) (40)	131
XVIII.6.1.	Bis(tetrahydrofuran)(phenyl)(μ -phenyl)magnesium-bis(ethen)nickel(0) (41b)	133
XVIII.6.2.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(phenyl)(μ -phenyl)-magnesiumbis(ethen)nickel(0) (41c)	133
XVIII.7.	(Diethylether)bis(μ -phenyl)magnesium-bis[di(ethen)nickel(0)] (42)	134
XVIII.8.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(3-butenyl)(1- μ -3-butenyl)-magnesium-bis(ethen)nickel(0) (43)	135
XIX.1.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)bis(acetylacetonato)nickel(II) (52)	136
XIX.2.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)bis(trimethylaluminium) (44)	136
XIX.3.	(Ethoxy)(dimethyl)aluminium	137
XX.1.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(dimethyl)nickel(II) (14)	137
XX.2.	(N,N,N',N',-Tetramethylethylendiamin)(tetracyanoethen)nickel(0) (56)	143
XX.3.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(tetrafluorethen)nickel(0) (57)	143
XX.4.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)bis(acrylsäuremethylester)-nickel(0) (59)	144
XX.5.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)bis(methylvinylketon)-nickel(0) (60)	145
XXI.	Synthese von (Amin)bis(ethen)nickel(0)-Komplexen	147
XXI.1.	(Chinuclidin)bis(ethen)nickel (61)	147
XXI.2.	(1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan)bis[di(ethen)nickel(0)] (63)	148
XXI.3.	(Diethylamin)bis(ethen)nickel(0) (64)	149
XXI.4.	(Pyridin)bis(ethen)nickel(0) (65)	150
XXI.5.	(Ammoniak)bis(ethen)nickel(0) (66)	150
XXII.	Literaturverzeichnis	151

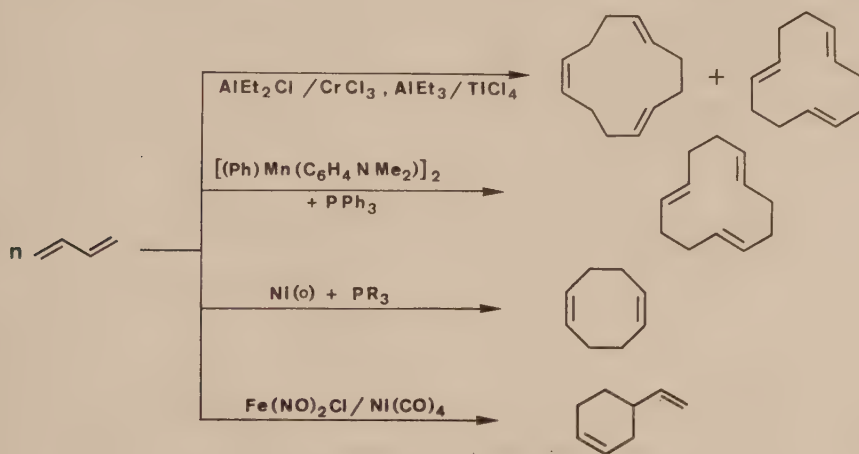
Abkürzungsverzeichnis:

acac	Acetylacetonat
ame	Acrylsäuremethylester
Ber.	Berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
cdt	t,t,t,-1,5,9-Cyclododecatrien
cod	1,5-Cyclooctadien
cot	Cyclooctatetraen
cy	Cyclohexyl
D.A.	Diels-Alder-Reaktion
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
d ⁱ ppp	Bis(diisopropylphosphino)propan
echa	Ethylcyclohexan
eche	4-Ethylcyclohexen
Gef.	Gefunden
HV	Hochvakuum (10^{-3} - 10^{-4} mbar)
KW	Kohlenwasserstoff
L	Ligand
Lm	Lösungsmittel
msa	Maleinsäureanhydrid
Multipl.	Multiplizität
mvk	Methylvinylketon
NDTV	Normaldruckthermovolumetrie
ÖPV	Ölpumpenvakuum (10^{-1} - 10^{-2} mbar)
pmdta	N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin
Raumtemp.	Raumtemperatur, in Gleichungen RT
r.D.A.	retro-Diels-Alder-Reaktion
Sdp.	Siedepunkt
Schmp.	Schmelzpunkt
tce	Tetracyanoethen
tdpme	1.1.1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
tfe	Tetrafluorethen
thf	Tetrahydrofuran
tmeda	N,N,N',N''-Tetramethylethylendiamin
vch	4-Vinylcyclohexen
vcha	Vinylcyclohexan

Theoretischer Teil

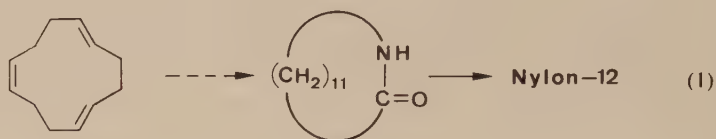
I. Einleitung

G. Wilke¹⁾ entdeckte Mitte der fünfziger Jahre die katalytische Cyclooligomerisierung des Butadien zu den ungesättigten Ringverbindungen 1,5,9-Cyclododecatrien (cdt), 1,5-Cyclooctadien (cod) und 4-Vinylcyclohexen (vch). Die homogenen Nickel(0)-Katalysatoren $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (1)²⁾ und $\text{Ni}(\text{cdt})$ (2)²⁾, die Mischkatalysatoren $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$ bzw. $\text{AlEt}_3/\text{CrCl}_3$ ³⁾ und der kürzlich entdeckte Mangan-Komplex $[(\text{Ph})\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ mit PPh_3 ⁴⁾ führen in hohen Ausbeuten zu den verschiedenen Stereoisomeren des cdt. Setzt man den Nickel(0)-Komplexen Phosphan- oder Phosphit-Liganden zu, so erfolgt eine Dimerisierung des Butadien zu cod in über 95%iger Ausbeute⁵⁾. Bei diesen Reaktionen entsteht zu wenigen Prozenten Vinylcyclohexen (vch) als Nebenprodukt. Die Synthese von reinem vch gelingt mit Hilfe des Eisen-Nickel-Katalysators $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ ⁶⁾ in nahezu quantitativer Ausbeute.

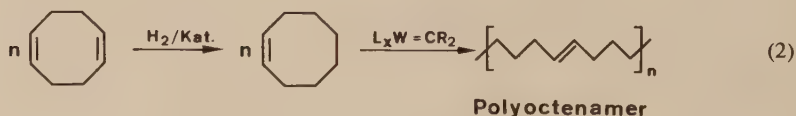


Schema 1

Sowohl die cdt-Synthese als auch die cod-Synthese sind von industriellem Interesse⁷⁾. Aus cdt wird in einem mehrstufigen Prozeß über Lauryllactam Nylon-12⁷⁾ hergestellt (Gl. 1).

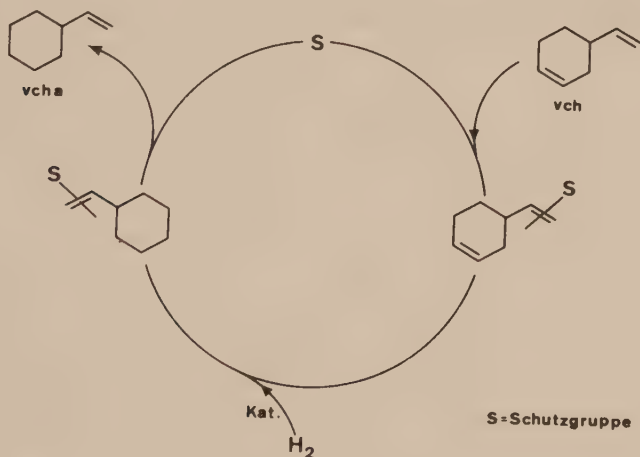


Aus cod kann auf gleichem Weg Nylon-8⁷⁾ synthetisiert werden. Seit 1980 kennt man ein Verfahren⁸⁾, bei dem cod zunächst zum Cycloocten hydriert und anschließend mit Hilfe eines Wolfram-Metathese-Katalysators zum Polyoctenameren polymerisiert wird (Gl. 2). Das Polyoctenamere ist ein Kautschuk, dessen Doppelbindungen überwiegend trans-konfiguriert sind. Durch geeignete Polymerisationsabbrecher wird ein Polymerisationsgrad zwischen 800 und 1200 Monomer-Einheiten erreicht. Das Polyoctenamere wird als Additiv in der Kautschuk-Verarbeitung eingesetzt, da es Eigenschaften der Produkte wie z.B. Zugfestigkeit, Luftundurchlässigkeit und Flammbeständigkeit wesentlich verbessert⁸⁾. Dieses Verfahren wird in Kürze in technischem Maßstab anlaufen.



Für das bei der Herstellung von cdt und cod als Nebenprodukt in mehreren hundert jato anfallende vch gibt es bislang keine adäquate Verwendung. Aufgrund der wesentlich höheren Reaktivität⁹⁾ der vinylischen Doppelbindung liefert die partielle Hydrierung von vch als Produkt das Ethylcyclohexen (eche). Bei hoher Katalysator-Aktivität wird eche

weiter zum Ethylcyclohexan (echa) hydriert. Gelänge eine selektive Hydrierung der Ringdoppelbindung von vch, so erhielte man ein für die Polyolefin-Herstellung interessantes Monomeres, das Vinylcyclohexan (vcha). Dieses kann mit Hilfe von Ziegler-Katalysatoren¹⁰⁾ zu kristallinem, isotaktischem Polyvinylcyclohexan (PVCH)¹¹⁾ polymerisiert werden. PVCH besitzt mit einem Schmelzpunkt von 382°C und einem Zersetzungspunkt (an Luft) von 280 - 530°C¹²⁾ wesentlich bessere thermische Eigenschaften als Polystyrol¹²⁾. Mit anderen α -Olefinen wie Propen¹³⁾ oder Styrol¹²⁾ läßt sich vcha zu interessanten Copolymeren verarbeiten. Für die selektive Hydrierung von Vinylcyclohexen zu Vinylcyclohexan (vcha) müßte die endständige Doppelbindung vor der Hydrierung durch eine Schutzgruppe blockiert werden. Dabei ist technisch nur eine Schutzgruppe interessant, die selektiv und in hohen Ausbeuten an die vinyliche Doppelbindung addiert. Ebenso muß die Abspaltung der Schutzgruppe nach der Hydrierung zum Cyclohexan-Derivat ohne Isomerisierung der endständigen Doppelbindung des vcha und unter Rückgewinnung der Schutzgruppe erfolgen.



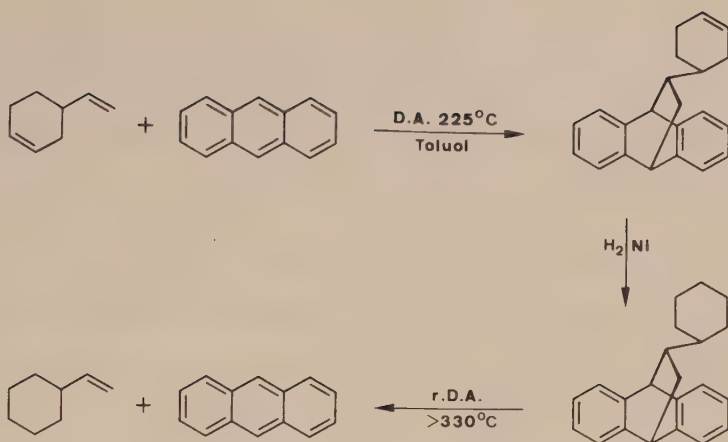
Schema 2

G. Wilke und J. King¹⁴⁾ führten zusammen mit B. Bogdanović Vorarbeiten zur Verwendung von MgH_2 als Schutzgruppe für die Hydrierung von Vinylcyclohexen (vch) zu Vinylcyclohexan (vcha) durch. Die untersuchten Reaktionen nahmen jedoch nicht den erwarteten Verlauf (s.u.). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte zunächst geprüft werden, ob sich dennoch Bedingungen finden lassen, unter denen MgH_2 als Schutzgruppe für die selektive Hydrierung von vch zu vcha verwendbar ist. Hieraus ergab sich zudem die Aufgabe, Wechselwirkungen und Reaktionen zwischen Magnesiumdiorganylen mit Nickel(0)- und Nickel(II)-Verbindungen näher zu untersuchen, sowie Komplex-Verbindungen bzw. Reaktionsprodukte der Komponenten zu isolieren.

II. Zur selektiven Hydrierung von Vinylcyclohexen zu Vinylcyclohexan

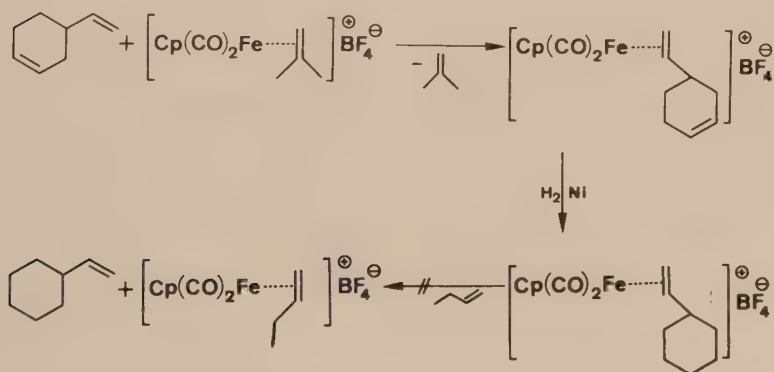
Der Schutz der vinylischen Doppelbindung in vch während der Hydrierung zu vcha konnte bereits durch einige Reagenzien erzielt werden.

L. Slaugh und E. Magoon¹⁵⁾ verwendeten als Schutzgruppe Anthracen, indem sie dieses durch eine thermische Diels-Alder-Reaktion (D.A.) an vch bei 225°C addierten. Das in guten Ausbeuten isolierbare Diels-Alder-Addukt läßt sich glatt zum Cyclohexan-Derivat hydrieren. Durch eine retro-Diels-Alder-Reaktion (r.D.A.) bei über 330°C entsteht unter Rückgewinnung des Anthracens vcha in hohen Ausbeuten (Schema 3). Dieser Syntheseweg ist mit einem großen Energieaufwand bei dem Additions- und dem Abspaltungs-Reaktionsschritt verbunden.



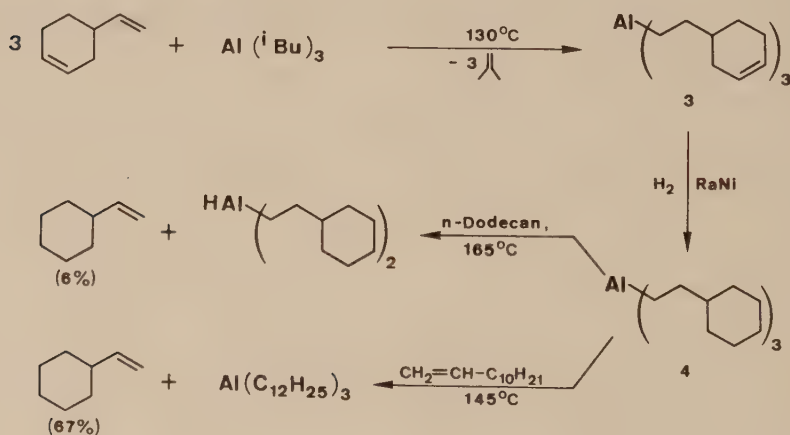
Schema 3

Verschiedene Arbeitsgruppen^{16,17)} berichten über eine Addition des vch an kationische Eisen-Komplexe und die nachfolgende Hydrierung der Ringdoppelbindung zu einem vcha-Komplex. Der Vinylcyclohexan-Ligand konnte jedoch anschließend nicht durch ein anderes Olefin verdrängt werden¹⁸⁾. Seine Freisetzung gelang nur durch eine stöchiometrische Reaktion des Komplexes mit NaI ¹⁷⁾.



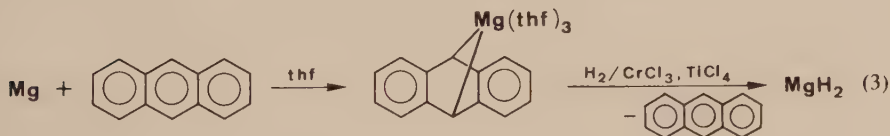
Schema 4

Nach K. Ziegler¹⁹⁾ werden Alkylgruppen in Aluminiumtrialkylen durch höher siedende α -Alkene verdrängt. β -verzweigte Alkylgruppen sind besonders leicht zu verdrängen, so daß aus Al^iBu_3 und vch zwischen 80°C und 130°C in hohen Ausbeuten Tris(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)aluminium (3) entsteht. I.E. Levine²⁰⁾ hydrierte diese Verbindung mit Hilfe üblicher Hydrierkatalysatoren zu der gesättigten Aluminiumverbindung Tris(2-cyclohexylethyl)aluminium (4). Die thermische Zersetzung von 4 liefert neben dem Dialkylaluminiumhydrid vcha in nur 6%iger Ausbeute, wobei auch eine Isomerisierung des vcha erfolgen kann²¹⁾. Mit Hilfe von 1-Dodecan läßt sich vcha in 67%iger Ausbeute vom Aluminium verdrängen. Das dabei entstehende Aluminiumtrialkyl steht aber zur Rückbildung der Schutzgruppe für einen weiteren Cyclus nicht zur Verfügung, da sich gradkettige Alkylgruppen nicht ohne weiteres vom Aluminium verdrängen lassen. Beide Varianten dieses aluminiumorganischen Verfahrens sind technisch nicht interessant, da entweder die Ausbeute zu gering ist (Pyrolyse) oder die Schutzgruppe nicht wieder verwendet werden kann (Verdrängung).

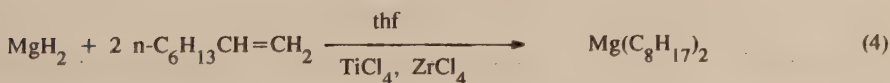


Schema 5

Als Verbindung des zum Aluminium benachbarten Elements Magnesium vermag sich MgH_2 ²²⁾ an Olefine zu addieren. Die unkatalysierte Addition²³⁾ von MgH_2 erfordert drastische Bedingungen und gelingt nur in geringen Ausbeuten. E.C. Ashby²⁴⁾ beobachtete für das aus MgEt_2 mit LiAlH_4 hergestellte MgH_2 mit Cp_2TiCl_2 als Katalysator eine wesentlich schnellere Addition an α -Olefine als an Olefine mit innenständiger Doppelbindung. Die erhaltenen Dialkylmagnesium-Verbindungen wurden nur durch charakteristische Reaktionen und Identifizierung der Folgeprodukte nachgewiesen. B. Bogdanovic²⁵⁾ stellte hochreaktives MgH_2 katalytisch aus Wasserstoff und Magnesium her. Dabei wird Magnesium in thf suspendiert und durch geringe Mengen Anthracen unter Bildung von Magnesium-Anthracen aktiviert. Dieses reagiert unter dem katalytischen Einfluß von Chromtrichlorid oder Titanatetrachlorid bei über 50 bar Wasserstoff-Druck und erhöhter Temperatur zu MgH_2 (Gl. 3).

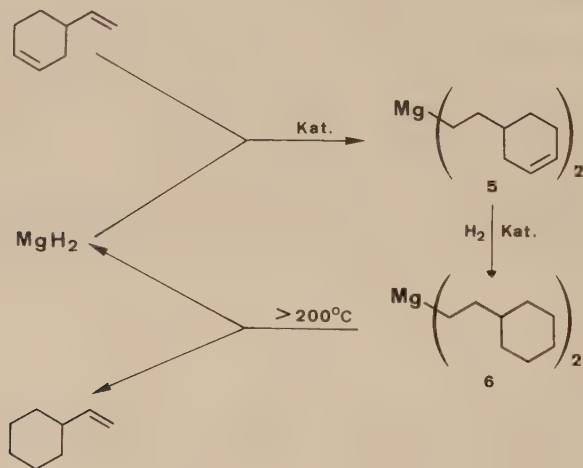


Dieses in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nahezu unlösliche MgH_2 , das für weitere Reaktionen in thf suspendiert eingesetzt wird, addiert sich unter dem katalytischen Einfluß von TiCl_4 oder ZrCl_4 selektiv an endständige Alkene²⁶⁾. Zugabe katalytischer Mengen MgCl_2 erhöht die Reaktivität des MgH_2 , da sich lösliches HMgCl bildet²⁷⁾. Die so erhaltenen Magnesiumdialkyle wurden isoliert und charakterisiert (Gl. 4).



Es lag nun nahe, dieses katalytisch erzeugte MgH_2 als Schutzgruppe bei der Herstellung des vcha zu verwenden. Den dafür notwendigen Reaktionscyclus (Schema 6) kann man in drei Schritte gliedern:

1. Zunächst wird MgH_2 an vch katalytisch zum Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)-magnesium (5) addiert.
2. Im zweiten Schritt führt die Hydrierung von 5 zu Bis(2-cyclohexylethyl)magnesium (6).
3. Schließlich wird durch die thermische Spaltung von 6 unter Rückbildung von MgH_2 Vinylcyclohexan freigesetzt.



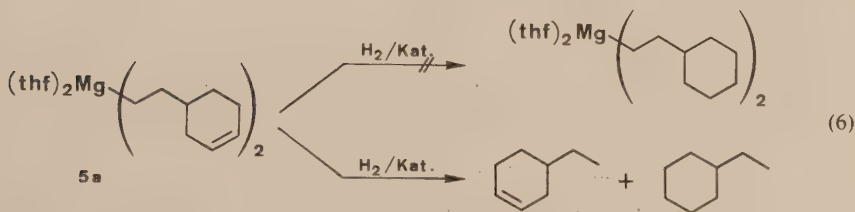
Schema 6

Bereits G. Wilke und J. King¹⁴⁾ setzten das katalytisch hergestellte und in thf suspendierte MgH_2 mit vch um und erhielten Bis(thf)-bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium

(5a) in Ausbeuten bis zu 90%. Als Katalysatoren für die Addition wurden ZrCl_4 und TiCl_4 verwendet. Der zusätzliche Einsatz katalytischer Mengen MgCl_2 bewirkte eine Steigerung der Ausbeuten von 70 auf 90%. Das in 5a komplexierte thf ließ sich im HV bei 100°C nicht abspalten. Die isolierte Verbindung war leicht grau gefärbt, da sie bis zu 1% Übergangsmetalle (Ti, Zr oder Cr) enthielt, die teilweise schon von der Synthese des MgH_2 herrührten. 5a ist in Diethylether und thf löslich. Das IR-Spektrum weist eine Bande bei $\nu = 1650\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$) auf, d.h. die Ringdoppelbindung ist offenbar nicht am Magnesium komplexiert.



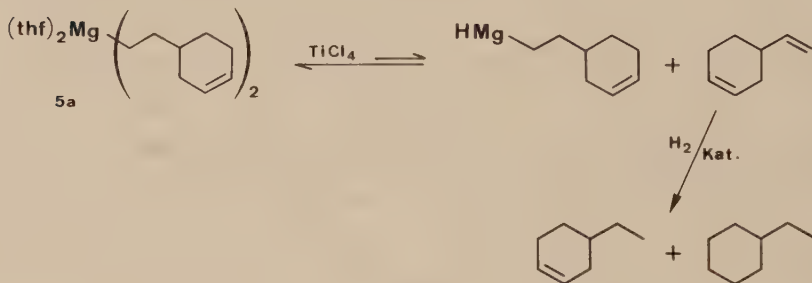
5a ließ sich jedoch nicht entsprechend dem zweiten Schritt des geplanten Reaktionszyklus mit Hilfe der Katalysatoren Ni, Pd, Pt, Ru und Fe unter Normaldruck oder erhöhtem Druck zu 6 hydrieren. Stattdessen erfolgte eine Spaltung der Mg-C-Bindung, wobei als Produkte Ethylcyclohexen (eche) und Ethylcyclohexan (echa) anfielen (Gl. 6).



Als Ursache der Spaltung der Mg-C-Bindung müssen folgende Faktoren in Betracht gezogen werden:

1. Die katalytische Aktivität der in 5a vorhandenen Übergangsmetalle

Die 5a verunreinigenden Übergangsmetalle Chrom, Titan oder Zirkon stammen aus der Synthese des MgH_2 bzw. dessen Addition an vch. Ihr Gehalt läßt sich nur unter großen Ausbeuteverlusten durch mehrmaliges Umkristallisieren verringern. Da die Addition von MgH_2 an α -Alkene eine Gleichgewichtsreaktion ist, könnten die vorhandenen Metalle möglicherweise geringe Mengen vch aus 5a freisetzen, das dann durch Hydrierung dem Gleichgewicht entzogen wird.



Schema 7

2. Mg-C-Bindungsspaltung durch Wasserstoff

Für Grignard-Verbindungen ist eine hydrierende Mg-C-Bindungsspaltung bei erhöhter Temperatur ($75 - 150^\circ\text{C}$) und hohem H_2 -Druck (350 bar) bekannt²⁸⁾. Es ist denkbar, daß auch Magnesiumdiorganyle einer Hydrogenolyse unterliegen. Die Spaltung der Mg-C-Bindung in 5a erfolgt bereits bei milden Reaktionsbedingungen wie Raumtemp. und Normaldruck¹⁴⁾.

3. Einfluß des komplexierten thf auf die Reaktivität von 5a

Die Reaktivität von Grignard-Verbindungen wird durch am Magnesium koordinierte n-Donoren beeinflusst²⁹⁾. Da stärkere n-Donoren die Reaktivität der Alkylreste am Magnesium erhöhen, ist vorstellbar, daß das komplexierte thf einen Einfluß auf die Spaltung ausübt.

4. Hydrierkatalysatoren

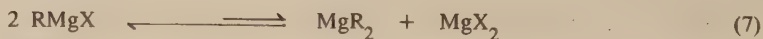
Bei der Umsetzung von n-Butyl-magnesiumbromid mit katalytischen Mengen Nickel(II)-Salzen wurde beobachtet³⁰⁾, daß etwa fünfmal mehr Buten und Butan freigesetzt werden als auf die Reduktion des Nickels zurückzuführen ist. Dies deutet auf eine Reaktion von elementarem Nickel mit Grignard-Verbindungen hin. Da auch Nickel(0) ein von J. King verwendeter Katalysator war, sind als Ursache der Mg-C-Bindungsspaltung die Hydrierkatalysatoren mit zu berücksichtigen, da diese möglicherweise bereits ohne Gegenwart von Wasserstoff einen Zerfall von 5 induzieren.

Um die vier in Betracht kommenden Reaktionsparameter untersuchen zu können, war es notwendig, solvat- und übergangsmetallfreies Bis(2-(3-cyclohexyl)ethyl)magnesium (5) herzustellen. Mit dem Einsatz von 5 kann eine eventuell durch die Übergangsmetalle Titan, Zirkon oder Chrom verursachte Freisetzung von vch aus 5 ausgeschlossen werden. Bei der Hydrierung von 5 sollte dann kein echa oder eche entstehen, wenn diese Übergangsmetalle für die Mg-C-Bindungsspaltung verantwortlich sind. Andererseits ließe sich durch Umsetzung von 5 mit Wasserstoff in Ether bei Raumtemp. und Normaldruck ohne Hydrierkatalysator, ohne Übergangsmetalle und ohne thf überprüfen, ob bereits 5 einer Hydrogenolyse unterliegt, erkennbar an der Bildung von eche bzw. am Eintreten oder Ausbleiben einer Wasserstoffaufnahme. Zudem könnte durch Einsatz von 5 ermittelt werden, ob das komplexierte thf einen signifikanten Einfluß auf die Mg-C-Bindungsspaltung

ausübt, da an **5** neben thf auch schwächere n-Donoren, wie z.B. Diethylether oder n-Butylether, aber auch stärkere n-Donor-Liganden wie beispielsweise N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (tmeda) komplexiert werden können. Schließlich sollte eine Umsetzung von **5** mit Nickel(0)-Verbindungen wie Ni(cdt) zeigen, ob Katalysatoren wie Nickel als Ursache der Spaltung der Mg-C-Bindung in Frage kommen. Darüber hinaus sollten sich durch Einsatz verschiedener Hydrierkatalysatoren eventuell bessere Hydrierbedingungen finden lassen .

III. Herstellung von solvatfreiem Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (**5**)

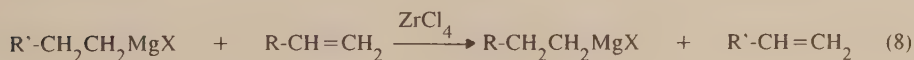
Die Addition von MgH_2 an vch in thf liefert Bis(thf)-bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (**5a**) in hohen Ausbeuten; allerdings kann das komplexierte thf nicht abgespalten werden. Somit ist dieser Weg zur Synthese von solvatfreiem Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (**5**) versperrt. Solvatfreie Magnesiumdialkyle lassen sich aus den entsprechenden Grignard-Verbindungen³¹⁾ herstellen, da diese in etherischer Lösung mit den Magnesiumdialkylen und den Magnesiumdihalogeniden MgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I) im Schlenck'schen Gleichgewicht³²⁾ stehen (Gl. 7). Die Lage des Gleichgewichts wird mit zunehmender Solvatisierungsfähigkeit der verwendeten Lösungsmittel für MgX_2 auf die Seite des Magnesiumdialkyls verschoben. 1,4-Dioxan bildet mit MgX_2 ein schwerlösliches Addukt $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2\text{MgX}_2$. Die Zugabe einer äquimolaren Menge 1,4-Dioxan zur etherischen Grignard-Lösung bewirkt durch Ausfällen dieses Adduktes eine fast vollständige Verschiebung des Schlenck'schen Gleichgewichts auf die Seite des Magnesiumdialkyls³³⁾. Nach Abtrennung des ausgefallenen $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2\text{MgX}_2$ kann das Magnesiumdialkyl aus der halogenfreien etherischen Lösung isoliert werden.



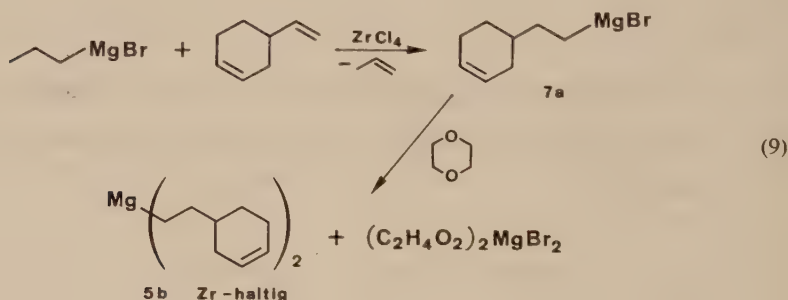
Das zur Herstellung von Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (5) erforderliche 2-(3-Cyclohexenyl)ethylmagnesiumbromid (7) läßt sich sowohl aus 1-Brom-2-(3-cyclohexenyl)ethan (8) und elementarem Magnesium als auch durch eine Zirkon-katalysierte Austauschreaktion von n-Propylmagnesiumbromid mit Vinylcyclohexen (vch) herstellen. Während jedoch die durch die Austauschreaktion erhaltene Grignard-Verbindung 7a noch Zirkon-haltig ist, kann das Alkenylbromid 8, das aus vch in einer mehrstufigen, z.T. Titan-katalysierten Synthese zugänglich ist und durch Destillation von Übergangsmetallresten befreit wird, zur übergangsmetallfreien Grignard-Verbindung 2-(3-Cyclohexenyl)ethylmagnesiumbromid (7b) umgesetzt werden. Im folgenden werden zunächst die beiden Verfahren zur Herstellung der Grignard-Verbindung 7 (a: Zirkon-haltig; b: rein) beschrieben, bevor im letzten Abschnitt die Synthese von 5 aus 7b mit Dioxan abgehandelt wird.

III.1. 2-(3-Cyclohexenyl)ethylmagnesiumbromid (7a) aus n-PrMgBr und vch und anschließende Umsetzung zu zirkonhaltigem Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (5b)

Grignard-Verbindungen, deren Alkylreste ein β -H-Atom besitzen, bezeichnet man als "reduzierend"³⁴⁾. Sie gehen mit α -Olefinen unter Wasserstoff-Übertragung eine Austauschreaktion ein, die von den Übergangsmetallen Titan, Zirkon³⁵⁾ und Nickel(0)³⁶⁾ katalysiert wird (Gl. 8). Dieser Syntheseweg ist für solche Grignard-Verbindungen zweckmäßig³⁴⁾, für deren Herstellung das entsprechende α -Alken leichter zugänglich ist als die entsprechende Halogen-Verbindung.



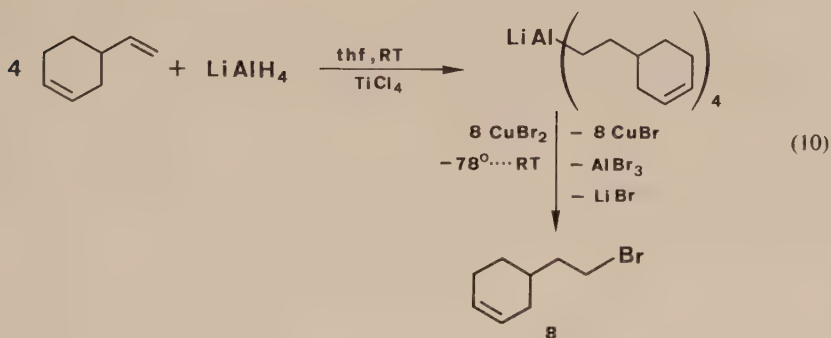
Die Reaktion zwischen n-PrMgBr und vch wurde mit ZrCl_4 als Katalysator in Ether unter Rückfluß durchgeführt. Die Umsetzung zur Grignard-Verbindung **7a** konnte anhand der Propen-Entwicklung verfolgt werden. **7a** wurde dann in stark verdünnter etherischer Lösung (unter 0.5 m) mit 1,4-Dioxan (10%iger Überschuss)³³⁾ in die Dialkenylmagnesium-Verbindung **5b** überführt. Nach Abtrennen des ausgefallenen $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2\text{MgBr}_2$ und Einengen der halogenfreien Lösung wurde ein tiefbraunes Öl erhalten, aus dem durch mehrmaliges Umkristallisieren in Pentan mit wenig Ether das solvatfreie Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (**5b**) in 30%iger Ausbeute mit einem Zirkongehalt von 0.1% isoliert werden konnte. Mit TiCl_4 als Katalysator erhält man das Produkt in nur 8%iger Ausbeute mit einem Titangehalt von 0.2%. Dieses solvatfreie, aber übergangsmetallhaltige Produkt war für Untersuchungen zur hydrierenden Mg-C-Spaltung nicht geeignet.



III.2. Reines 2-(3-Cyclohexenyl)ethylmagnesiumbromid (**7b**) aus 1-Brom-2-(3-cyclohexenyl)ethan (**8**)

Zur Herstellung³⁷⁾ von 1-Brom-2-(3-cyclohexenyl)ethan (**8**) wurde in einer mehrstufigen Eintopfreaktion zunächst LiAlH_4 Titan-katalysiert an die vinyliche Doppelbindung von vch addiert. Hieran schloß sich eine oxidative Spaltung der Al-C-Bindung durch CuBr_2 an. Bei dieser Synthese entsteht das Alkenylbromid **8** in bis zu 40%iger Ausbeute

(Gl. 10). Das gelbliche Öl (Sdp. 50-55°C, 1 mbar) läßt sich von Resten der Metallsalze destillativ befreien. Das so erhaltene Produkt besaß eine für die weitere Umsetzung genügende Reinheit von 90% (GC). **8** wurde durch sein Massenspektrum (Molpeak $m/z = 188$) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (signifikante Signale: $\delta_{\text{H}} = 5.66$ (m, $=\text{CH-}$); 3.47 (m, CH_2Br)) identifiziert. Die weitere Umsetzung des Alkenylbromids **8** mit Magnesiumspänen zur Grignard-Verbindung 2-(3-Cyclohexenyl)ethylmagnesiumbromid (**7b**) erfolgte in Ansätzen bis zu 250 mmol in ca. 500 ml Ether unter den üblichen Bedingungen³⁸⁾.

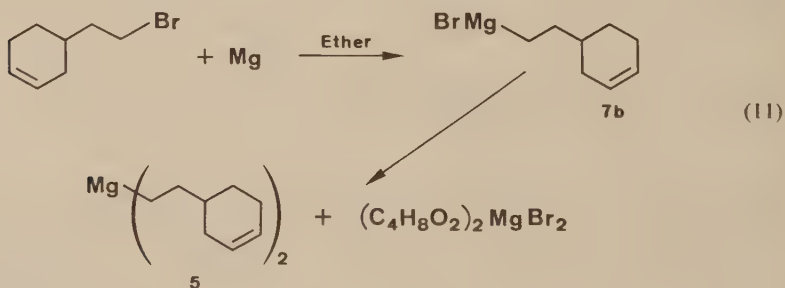


III.3. Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (**5**)

Zur siedenden 0.5 molaren etherischen Lösung des reinen 2-(3-Cyclohexenyl)ethylmagnesiumbromids (**7b**) wurde langsam ein 10%iger Überschuss 1,4-Dioxan getropft, wobei sofort das schwerlösliche $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2\text{MgBr}_2$ ausfiel. Aus der filtrierten halogenfreien Lösung kristallisierte nach dem Einengen und nach Zugabe von Pentan Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (**5**) etherfrei und analysenrein aus. Aus der Mutterlauge konnte weiteres Produkt isoliert werden, so daß bei einem Ansatz mit 250 mmol Alkenylbromid bis zu 12 g Produkt (Ausbeute bis 40%) erhalten wurde. Über alle Stufen (**8**, **7b**) betrug die Ausbeute bezogen auf das eingesetzte vch allerdings nur 20%.

$\text{Mg}(\text{C}_8\text{H}_{13})_2$ (**5**) ist ein farbloser, mikrokristalliner Feststoff, der nur in Ethern löslich ist. Die Verbindung wurde durch Elementaranalyse, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert (signifikante Signale: $\delta_{\text{H}} = 5.57$ (m, $=\text{CH}-$), 0.68 (m, MgCH_2); $\delta_{\text{C}} = 128.5$ und 127.3 (d, $=\text{CH}-$, $J_{\text{CH}} = 154$ Hz), 4.37 (t, MgCH_2 , $J_{\text{CH}} = 105$ Hz)). Laut IR-Spektrum ist die Ringdoppelbindung nicht am Magnesium komplexiert ($\nu = 1650\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$)). Die Pyrolyse von **5** bei ca. 250°C liefert nach einer β -H-Eliminierung innerhalb von 24 h 58% vch (bezogen auf eingesetztes **5**). Zusätzlich waren jeweils 1.5% eche und echa im Kondensat nachweisbar. Eine Isomerisierung der endständigen Doppelbindung findet demnach unter diesen Reaktionsbedingungen nicht statt. Im grauen Rückstand konnte MgH_2 durch das charakteristische IR-Spektrum (breite Banden bei 1280 , 980 und 700 cm^{-1}) nachgewiesen werden.

Das so hergestellte Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (**5**) wurde für die Hydrierversuche eingesetzt.



IV. Einfluß verschiedener Faktoren auf die Spaltung der Mg-C-Bindung von Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (5) während der Hydrierung

Mit solvat- und übergangsmetallfreiem 5 sind die in Kapitel II beschriebenen Faktoren, die für die Mg-C-Bindungsspaltung verantwortlich sein könnten, untersucht worden:

1. Die in 5a vorhandenen Übergangsmetalle Titan, Zirkon oder Chrom
2. Der Wasserstoff
3. Das komplexierte thf
4. Die Hydrierkatalysatoren.

Darüber hinaus wurden in weiteren Versuchen die Lewis-Säuren MgCl_2 bzw. AlMe_3 den Reaktionslösungen zugesetzt, um deren Einfluß auf eine Spaltung zu ermitteln.

IV.1. Einfluß der Metalle Titan, Zirkon oder Chrom

Die denkbare Freisetzung von vch aus 5a durch die Metalle Titan, Zirkon oder Chrom kann durch die Verwendung von übergangsmetallfreiem 5 ausgeschlossen werden. Der Einfluß dieser Metalle wurde indirekt ermittelt, indem unter sonst gleichen Bedingungen, unter denen in Anwesenheit der Metalle eine Spaltung beobachtet wurde, 5 in Ether/thf als Bis(thf)-Addukt mit Ni(cod)_2 als Katalysator bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert wurde. Die Reaktionslösung nahm innerhalb von 20 h etwas mehr Wasserstoff auf, als für die Hydrierung des cod und der Ringdoppelbindung in 5 notwendig ist. Im Kondensat der im ÖPV bis 40°C flüchtigen Substanzen wurde cod quantitativ als Cyclooctan und 72% der Cyclohexenylethyl-Gruppen als Ethylcyclohexan (echa) gaschromatographisch nachgewiesen. Somit findet eine Spaltung der Mg-C-Bindung auch ohne Gegenwart der Metalle Ti, Zr oder Cr statt. Ein signifikanter Einfluß dieser Metalle auf die beobachtete Spaltung von 5a kann damit ausgeschlossen werden.

IV.2. Einfluß des Wasserstoffs auf die Spaltung der Mg-C-Bindung

Inwieweit der Wasserstoff als mögliche Ursache der Mg-C-Bindung in Frage kommt, konnte in einem Versuch direkt ermittelt werden. Hierzu wurden die anderen drei Faktoren (Übergangsmetalle, komplexiertes thf und Hydrierkatalysatoren) ausgeschlossen. **5** wurde in Ether gelöst und mit Wasserstoff unter Normaldruck bei Raumtemp. umgesetzt. Die Reaktionslösung nahm innerhalb von 24 h keinen Wasserstoff auf. Der Wasserstoff allein verursacht demnach keine Spaltung der Mg-C-Bindung von **5a**.

IV.3. Hydrierung von **5** in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Verwendung von lösungsmittelfreiem **5** ermöglichte es, unterschiedlich starke n-Donoren am Magnesium zu komplexieren und deren Einfluß auf eine hydrierende Bindungsspaltung zu untersuchen. Als n-Donoren wurden thf, Diethylether, n-Butylether und tmeda eingesetzt. Als Katalysatoren für diese Hydrierversuche wurden unterschiedlich aktive Metallkomplexe oder auf Aktivkohle aufgetragene Metalle verwendet.

5 wurde entweder bei 30 bis 80 bar Wasserstoffdruck in einem 500 ml Autoklaven mit Glaseinsatz oder unter Normaldruck an einer Bürette hydriert. Anschließend wurde - wenn möglich - der Katalysator abfiltriert und die Zusammensetzung aller im ÖPV bzw. HV bis 40°C flüchtigen Verbindungen gaschromatographisch bestimmt. Der Nachweis von Ethylcyclohexen (eche) und Ethylcyclohexan (echa) in diesem Kondensat belegte eine Spaltung der Mg-C-Bindung. Im erhaltenen Rückstand kann eine mögliche Hydrierung der am Magnesium verbliebenden Cyclohexenylethyl-Einheiten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch einfach nachgewiesen werden, da die Signale der Mg-CH₂-Gruppe und der olefinischen Protonen dann nicht mehr gleich intensiv sind. Durch Pyrolyse bei über 200°C ließ sich der am Magnesium verbliebene Alkylrest unter Bildung des α -Olefins

freisetzen und gaschromatographisch bestimmen. Eine Isomerisierung der vinyischen Bindung ist - wie die Pyrolyse von reinem **5** zeigte - unter diesen Bedingungen nicht zu erwarten.

IV.3.1. Hydrierung von **5** in thf

In dieser Versuchsreihe ist die Verbindung **5** durch Lösen in thf in das Bis(thf)-Addukt überführt worden. In Versuch 2 wurde **5** in Ether/thf gelöst, wobei das thf-Addukt entsteht (siehe IV.1.). Als Katalysatoren wurden $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (**1**), die phosphanmodifizierten Nickel(0)-Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**9**) und $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**10**) sowie der hochaktive Hydrierkatalysator $(\text{d}^i\text{ppp})\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})^{39)}$ (**11**), der Cyclohexen bereits bei -78°C glatt hydriert, eingesetzt. Die Reaktionstemperatur der Hydrierung mit den ersten drei Katalysatoren lag bei 25°C . In die Reaktionslösung mit dem Kobalt-Katalysator wurde der Wasserstoff zunächst bei -30°C eingeleitet und dann langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die Hydrierung unter Normaldruck wurde bis zur beendeten Wasserstoffaufnahme durchgeführt. Der Versuch unter Druck wurde nach 24 h abgebrochen. Im ÖPV wurden bei 40°C das Lösungsmittel und die bei der Reaktion entstandenen Produkte abkondensiert und gaschromatographisch bestimmt. Die in der Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes **5**. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1: Hydrierung von **5** in thf bei Raumtemp.; verwendete Katalysatoren $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (**1**), $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**9**), $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**10**) und $(\text{d}^1\text{ppp})\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})$ (**11**); alle Produkte im Kondensat nachgewiesen, Ausbeuten bezogen auf eingesetztes **5** (GC).

Versuchs Nr.	Kataly- sator	Substr/ Kat	Dauer in h	H_2 -Druck in bar	Ausbeute an (in %)			
					vch	eche	vcha	echa
1	1	40/1	24	38	1.8	7.4	-	0.3
2 [*]	1	2/1	20	1	-	-	-	72.0
3	9	25/1	72	1	-	18.1	-	4.0
4	10	35/1	72	1	3.0	49.6	0.3	0.7
5	11	50/1	72	1	3.2	8.2	0.4	-

^{*}) in Ether/thf

Die Hydrierung mit dem sehr aktiven Hydrierkatalysator **11** führte bei -30°C zwar zur schnellen Aufnahme der zur Aktivierung des Katalysators erforderlichen Wasserstoffmenge, aber die weitere H_2 -Aufnahme verlief sehr langsam. Nach 72 h waren insgesamt 12% der eingesetzten Cyclohexenylethyl-Einheiten freigesetzt. Im Rückstand konnte NMR-spektroskopisch ein Integrationsverhältnis der Mg-CH_2 -Gruppe zu den olefinischen Protonen von 1:1 ermittelt werden. Dies bedeutet, daß die Ringdoppelbindung der am Magnesium verbliebenden Cyclohexenylethyl-Gruppen nicht hydriert worden ist. In einem Kontrollversuch wurde ausgeschlossen, daß **5** den Kobalt-Katalysator vergiftet. Hierzu wurde **5** in thf/Cyclohexan gelöst und in Gegenwart des Katalysators **11** Wasserstoff unter Normaldruck eingeleitet: Die aufgenommene H_2 -Menge entsprach der Ausbeute an Cyclohexan. Mit den Versuchen 2, 3 und 4 sind die Produkte der Spaltung der Mg-C -Bindung in unterschiedlichen Ausbeuten nachgewiesen worden. Beim Versuch 1 konnte durch Pyrolyse 9.8% vch und 1.4% eche im Kondensat nachgewiesen werden. Der Rückstand der thermischen Zersetzung zeigte im IR-Spektrum neben den für MgH_2

typischen Banden auch solche der Cyclohexenylethyl-Gruppe. Letztere können sowohl von Oligomeren oder von noch am Magnesium gebundenen Cyclohexenylethyl-Gruppen stammen. Diese Frage ließ sich mit Hilfe des IR-Spektrums nicht klären, da die für **5** charakteristischen Mg-C-Schwingungsbanden von den breiten Banden des ebenfalls gebildeten MgH_2 überlagert werden. Eine Hydrierung von **5** zum gewünschten Produkt **6** unterblieb in thf trotz der Verwendung sehr aktiver Hydrierkatalysatoren: vcha konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

IV.3.2. Hydrierung von **5** in Ether

Für die Reaktionen in Ether wurden die Nickel(0)-Komplexe $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (**1**) und $\text{Ni}(\text{cdt})$ (**2**) und die heterogenen Katalysatoren NiMg_2H_2 ⁴⁰⁾ (**12**) und Pd/C (5%) (**13**) eingesetzt. **12** wurde nach B. Bogdanović und S. Gürtzgen⁴⁰⁾ aus $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ und MgH_2 erhalten. Die intermetallische Verbindung **12** katalysiert die quantitative Hydrierung von Cyclohexen und 1-Hepten unter Normaldruck bei einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 40/1 innerhalb von 15 min bei 25°C. Die Hydrierungen der Verbindung **5** wurden unter den in der Tabelle 2 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Der Ether und die bei der Reaktion entstanden flüchtigen Produkte wurden im ÖPV abkondensiert und die Ausbeute gaschromatographisch bestimmt.

Tab. 2: Hydrierung von **5** in Ether bei Raumtemp.; verwendete Katalysatoren $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (1), $\text{Ni}(\text{cdt})$ (2), NiMg_2H_2 (12) und Pd/C (5%) (13); Ausbeuten bezogen auf eingesetztes **5**, im Kondensat bestimmt (GC).

Versuchs Nr.	Kataly- sator	Substr/ Kat	Dauer in h	H_2 -Druck in bar	Ausbeute an (in %)			
					vch	eche	vcha	echa
6	1	12/1	16	50	-	4.5	-	30.5
7	2	2/1	72	1	-	-	-	53.0
8	12	4/1	24	40	-	3.5	-	-
9	13	40/1	3	50	-	2.9	-	32.8

Bei jedem Versuch wurden die Produkte der Mg-C-Bindungsspaltung nachgewiesen, wobei allerdings in Versuch 8 mit NiMg_2H_2 als Katalysator nur 3.5% der eingesetzten Cyclohexenylethyl-Gruppen freigesetzt wurden. Eine Pyrolyse des in dieser Reaktion erhaltenen Rückstandes lieferte nur 0.4% vcha und 42.3% vch. Zusätzlich konnten noch 2.5% eche und 0.9% echa nachgewiesen werden. NiMg_2H_2 vermag demnach nicht, die am Magnesium gebundene Cyclohexenylethyl-Gruppe zu hydrieren. Der Versuch 9 mit Pd/C als Katalysator sollte zeigen, ob die Spaltung der Mg-C-Bindung eine Konkurrenzreaktion zur Hydrierung darstellt. Bereits nach drei Stunden waren 35% der eingesetzten Cyclohexenylethyl-Gruppen abgespalten und konnten im Kondensat als eche oder echa nachgewiesen werden. Die Pyrolyse des erhaltenen Rückstandes lieferte 34.5% vch und zusätzlich 5.6% eche und 1% echa. Vinylcyclohexan (vcha) wurde nicht gefunden. Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß eine Hydrierung von **5** zu der gesättigten Verbindung **6** in Ether nicht stattfindet.

IV.3.3. Hydrierung von 5 in n-Butylether

Versuche in n-Butylether sollten zeigen, inwieweit dieser im Vergleich zu thf ebenfalls schwächere n-Donor die Hydrierung von 5 beeinflusst. Als Katalysatoren wurden Ni(cdt) (2), (tmeda)Ni(CH₃)₂ (14), dessen Synthese in Kapitel IX ausführlich beschrieben wird, und der Wilkinson-Katalysator (Ph₃P)₃RhCl (15) bei Raumtemp. (2 und 14) bzw. bei 50°C (15) eingesetzt. Das Lösungsmittel und die bei der Reaktion entstandenen Produkte wurden im HV bis 40°C abkondensiert und gaschromatographisch analysiert.

Tab. 3: Hydrierung von 5 in n-Bu₂O; verwendete Katalysatoren Ni(cdt) (2), (tmeda)Ni(CH₃)₂ (14) bei 25°C und (Ph₃P)₃RhCl (15) bei 50°C; im Kondensat bestimmte Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes 5 .

Versuchs Nr.	Kataly- sator	Substr/ Kat	Dauer in h	H ₂ -Druck in bar	Ausbeute an (in %)			
					vch	eche	vcha	echa
10	2	10/1	72	1	-	4.0	-	9.9
11	14	4/1	24	60	-	22.3	-	32.7
12	15	50/1	24	60	-	22.0	-	2.0

In allen drei Versuchen fand eine Spaltung der Mg-C-Bindung statt. Da in den Versuchen 10 und 12 nur geringe Mengen an eche bzw. echa freigesetzt wurden, wurden die Rückstände bei über 200°C pyrolysiert. In den erhaltenen Kondensaten war jedoch kein vcha nachweisbar. Die Versuchsreihe zeigt, daß n-Butylether eine Spaltung der Mg-C-Bindung nicht verhindert.

IV.3.4. Hydrierung von 5 in Ether und tmeda

Der im Vergleich zu thf stärkere n-Donor tmeda wurde zur etherischen Lösung von 5 gegeben, wobei der Addukt-Komplex nicht isoliert wurde. Die Hydrierung der Reaktionslösung erfolgte mit Ni(cdt) als Katalysator bei Raumtemp. und Normaldruck und in einem weiteren Versuch bei höherem H₂-Druck. Das Lösungsmittel und die bei der Reaktion entstandenen Produkte wurden bis 40°C im HV abkondensiert und gaschromatographisch nachgewiesen. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Diese Versuche zeigen, daß auch der im Vergleich zu thf stärkere n-Donor tmeda eine Spaltung der Mg-C-Bindung nicht verhindert.

Tab. 4: Hydrierung von 5 in Ether in Gegenwart von tmeda bei 25°C; verwendeter Katalysator Ni(cdt) (2); Ausbeuten bezogen auf eingesetztes 5 im Kondensat bestimmt (GC).

Versuchs Nr.	Kataly- sator	Substr Kat	Dauer in h	H ₂ -Druck in bar	Ausbeute an (in %)			
					vch	eche	vcha	echa
13	2	3/1	72	1	-	47.7	-	5.3
14	2	2/1	24	38	0.5	23.7	-	34.2

IV.3.5. Diskussion des n-Donor Einflusses

Bei allen Hydrierversuchen, die in Ether, n-Butylether, thf und in Gegenwart von tmeda durchgeführt wurden, fand eine Spaltung der Mg-C-Bindung statt. Die geringsten Mengen Spaltungsprodukte wurde im Hydrierversuch 8 mit der intermetallischen Verbindung NiMg₂H₂ als Katalysator gefunden. Die am Magnesium verbliebende Cyclohexenylethyl-

Gruppe konnte in keinem Versuch in nennenswerter Weise zur Cyclohexylethyl-Einheit hydriert werden. Aufgrund der durchgeführten Versuche kann ein signifikanter Einfluß des komplex-gebundenen thf in **5a** auf die von J. King¹⁴⁾ beobachtete Mg-C-Spaltung ausgeschlossen werden. Eine Möglichkeit zur Hydrierung der nur in Ethern löslichen Verbindung **5** zur gesättigten Verbindung **6** deutete sich in keinem Versuch an. Aus den bisherigen Untersuchungen ergibt sich, daß weder die in **5a** vorhandenen Übergangsmetalle Titan, Zirkon oder Chrom, noch der Wasserstoff, noch das komplexierte thf einen signifikanten Einfluß auf die Spaltung der Mg-C-Bindung ausüben. Als letzter beeinflussender Faktor bleiben die Hydrierkatalysatoren übrig. Diese müßten mit dem reaktiven Zentrum der Magnesiumdialkenylverbindung **5**, dem carbanionischen α -Kohlenstoff, in Wechselwirkung treten.

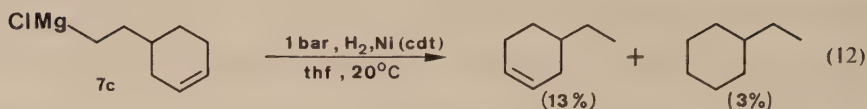
IV.4. Hydrierung von **5** in Gegenwart von Lewis-Säuren

In weiteren Versuchen sollte durch die Zugabe von Lewis-Säuren die Reaktivität des α -C-Atoms abgeschwächt oder das carbanionische Zentrum blockiert werden.

a) Zugabe von MgCl_2

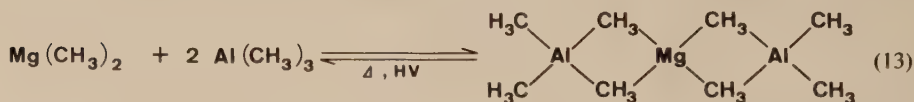
Die carbanionischen C-Atome von Grignard-Verbindungen besitzen eine etwas geringere Basizität als die der entsprechenden Magnesiumdialkyle⁴¹⁾. Durch Lösen äquimolarer Mengen **5** und MgCl_2 in thf wurde **5** in 2-(3-Cyclohexenyl)ethyl)magnesiumchlorid (**7c**) überführt. In diese Lösung wurde nach Zugabe von Ni(cdt) als Katalysator H_2 unter Normaldruck bei Raumtemp. eingeleitet. Nach 16 h ließen sich im Kondensat der Lösung die Produkte der Spaltung der Mg-C-Bindung zu etwa 15% nachweisen (1.2% vch, 3% echa und 12.7% eche) (Gl. 12). Eine abgeschwächte Basizität des α -C-Atoms

verhindert danach nicht die Spaltung der Mg-C-Bindung.



b) Zugabe von AlMe_3

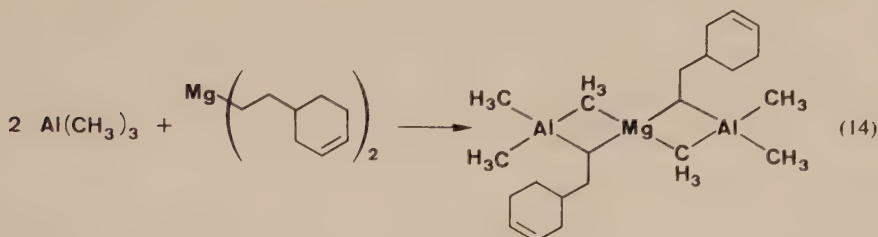
Durch Zugabe der Lewis-Säure AlMe_3 sollte das carbanionische Zentrum während der Hydrierung blockiert werden. Die Ausbildung einer verbrückten Struktur zwischen Aluminiumtrialkylen und Magnesiumdialkylen ist im Octamethyldialuminiummagnesium (16), das nach K. Ziegler⁴²⁾ aus MgMe_2 und AlMe_3 hergestellt wird, röntgenographisch gesichert⁴³⁾.



16

Die in unpolaren Kohlenwasserstoffen gut lösliche Additionsverbindung 16 wurde kristallin in einer Ausbeute von 35% isoliert. Im ^1H -NMR Spektrum ist bei Raumtemp. nur ein Singulett bei $\delta_{\text{H}} = -0.5$ zu erkennen, das erst bei tieferer Temperatur aufspaltet. Dies deutet auf einen schnellen Austausch der Methylgruppen bei Raumtemp. hin. Das AlMe_3 läßt sich durch Erwärmen der Additionsverbindung im HV wieder abspalten und abdestillieren.

Entsprechend reagiert eine Suspension von **5** in unpolaren Kohlenwasserstoffen mit zwei Moläquivalenten AlMe_3 nach kurzer Zeit zu einer klaren Lösung. Die Additionsverbindung konnte jedoch bislang in kristalliner Form nur in sehr geringer Ausbeute isoliert werden. Vom gesamten erhaltenen Produkt wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, das ein Verhältnis der Methylprotonen zu den olefinischen Protonen von 18:4 zeigte (Gl. 14).



Als Lösungsmittel für die Hydrierversuche der Additionsverbindung aus **5** und zwei Moläquivalenten AlMe_3 wurden einerseits Ether und n-Butylether sowie andererseits die Kohlenwasserstoffe Toluol und n-Dodecan verwendet.

Die Verbindung **5** wurde in Gegenwart von zwei Moläquivalenten AlMe_3 in Ether bei 25°C mit den Katalysatoren $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (**1**) und Pt/C (10%) (**17**) sowie in $n\text{-Bu}_2\text{O}$ mit Pt/C (**17**) mit 70 bar H_2 -Druck behandelt. Danach wurde AlMe_3 zusammen mit dem Lösungsmittel und entstandenen Reaktionsprodukten abkondensiert. Das Kondensat wurde zum Abtrennen des AlMe_3 protolysiert und die organische Phase getrocknet. In ihr konnten in keinem Versuch Produkte einer Spaltung der Mg-C -Bindung nachgewiesen werden. Der Rückstand der Reaktionslösung wurde bei über 200°C pyrolysiert und die kondensierten Produkte gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tab. 5: Hydrierung von **5** bei 25°C in Gegenwart von zwei Moläquivalenten AlMe_3 in Ether oder n-Butylether mit den Katalysatoren $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (**1**) und Pt/C (10%) (**17**); Ausbeuten (GC) im Kondensat der Pyrolyse bestimmt und bezogen auf eingesetztes **5**.

Versuchs Nr.	Kataly- sator	Subst/ Kat	Lm	Dauer in h	H_2 -Druck in bar	Ausbeute an (in %)			
						vch	eche	vcha	echa
15	1	18/1	Et_2O	24	75	13.5	6.5	0.1	0.2
16	17	172/1	Et_2O	18	70	9.6	8.1	-	0.3
17	17	76/1	Bu_2O	18	50	21.4	10.4	0.2	6.0

Da im ersten Kondensat kein eche oder echa nachgewiesen wurde, findet mit AlMe_3 als Zusatz unter Hydrierbedingungen keine bzw. nur in geringem Maße eine Spaltung der Mg-C-Bindung statt. Im Pyrolyse-Kondensat sind diese beiden Produkte jedoch nachweisbar, wobei nicht sicher ist, ob eche und echa erst bei der Pyrolyse entstanden sind oder aber bereits während der Hydrierung. Eine nähere Untersuchung wurde nicht durchgeführt, da vcha als gewünschtes Produkt nur in Ausbeuten von unter 0.5% nachweisbar war.

Die Reaktionslösung von **5** mit zwei Moläquivalenten AlMe_3 wurde in Toluol mit dem Wilkinson-Katalysator $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (**15**) und in n-Dodekan mit $\text{Ni}(\text{cdt})$ (**2**) als Katalysator hydriert. Nach der Hydrierung wurden alle bis Raumtemp. flüchtigen Substanzen im HV abkondensiert und anschließend das AlMe_3 bei 100°C im HV in über 90%iger Ausbeute abgespalten. Der Rückstand wurde dann bei 250°C pyrolysiert. Das Kondensat der Lösung wurde zum Abtrennen geringer Mengen AlMe_3 protolysiert (Fraktion 1). Das

Kondensat der Pyrolyse wurde auf gleiche Weise von geringen Mengen AlMe_3 befreit (Fraktion 2). Die Reaktionsbedingungen und die ermittelten Ausbeuten sind in der Tabelle 6 wiedergegeben.

Tab. 6: Hydrierung von 5 in Gegenwart von zwei Moläquivalenten AlMe_3 in Toluol mit $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (15) als Katalysator und in n-Dodekan (C_{12}) mit $\text{Ni}(\text{cdt})$ (2) als Katalysator; Fraktion 1: Kondensat der Lösung; Fraktion 2: Kondensat der Pyrolyse; Ausbeuten bezogen auf eingesetztes 5 (GC).

Versuchs Nr.	Kataly- sator	Subst/ Kat	Lm	Dauer in h	H_2 -Druck in bar	Ausbeute an (in %)				Frak.
						vch	eche	vcha	echa	
18	15	100/1	Tol	24	40	-	1.6	-	-	1
						35.2	3.5	-	-	2
19	2	5/1	C_{12}	24	40	-	18.3	-	14.3	1
						11.3	1.7	1.9	-	2

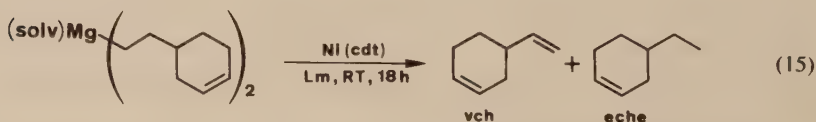
Im Versuch 19 wurden eche und echa als Produkte der Spaltung der Mg-C-Bindung in über 30%iger Ausbeute nachgewiesen. Beim Versuch 18 mit dem Wilkinson-Hydrierkatalysator wurde die Bildung von eche nur zu etwa 2% gefunden. Eine Hydrierung der Ringdoppelbindung bewirkte dieser Katalysator jedoch nicht. Dagegen sind erstmals 2% vcha bei der Hydrierung mit $\text{Ni}(\text{cdt})$ als Katalysator nachgewiesen worden.

Die Versuche mit der zugesetzten Lewis-Säure AlMe_3 zeigten, daß bei einer Komplexierung des α -C-Atoms weniger eche bzw. echa entstehen, aber eine Hydrierung der Ringdoppelbindung der am Magnesium verbliebenden Cyclohexenylethyl-Gruppe nur in sehr geringen Ausbeuten erreicht wird.

Als Fazit aller Hydrierversuche zeigt sich, daß MgH_2 als Schutzgruppe der vinyli-schen Doppelbindung des vch für die Hydrierung nicht geeignet ist. Unter allen Hydrierbedin-gungen wurde eine Spaltung der Mg-C-Bindung beobachtet. Nur in dem Versuch mit NiMg_2H_2 als Hydrierkatalysator und in den Versuchen mit zugesetztem AlMe_3 sind die Produkte der Spaltung, eche und echa, in geringeren Mengen nachgewiesen worden. Die Ursache der Spaltung der Mg-C-Bindung liegt möglicherweise in einer Wechselwirkung zwischen den Hydrierkatalysatoren und dem α -Kohlenstoff der Magnesiumdialkenyl-Ver-bindung **5**. Im nächsten Abschnitt werden neben den Umsetzungen von **5** mit $\text{Ni}(\text{cdt})$ als Vertreter der Hydrierkatalysatoren auch Umsetzungen einfacher Magnesiumdiorganyle mit $\text{Ni}(\text{cdt})$ beschrieben.

IV.5. Umsetzung von $\text{Ni}(\text{cdt})$ mit Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (**5**)

Da drei von vier möglichen Ursachen der Spaltung der Mg-C-Bindung während der Hydrierung durch die bisher erläuterten Versuche weitgehend ausgeschlossen wurden, blieben als letzte Möglichkeit nur die Hydrierkatalysatoren selbst übrig. Als repräsen-tativer Hydrierkatalysator wurde $\text{Ni}(\text{cdt})$ (**2**) mit der Verbindung **5** in verschiedenen Lösungsmitteln und unterschiedlich starken n-Donoren wie Ether, Ether/tmeda, thf und thf/tmeda 18 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und die bei der Reaktion entstandenen Produkte im HV abkondensiert und gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 7 zusammengefaßt.



Tab. 7: Umsetzung von **2** mit **5** im Verhältnis 1:1 in verschiedenen Lösungsmitteln: Raumtemp.; 18 h gerührt; Produkte im Kondensat gaschromatographisch nachgewiesen; Ausbeuten bezogen auf eingesetztes **5**.

Lm	Ausbeute an (in %)		
	vch	eche	Isomere (C ₈ H ₁₂)
Et ₂ O	46	15	--
Et ₂ O/tmeda	12	22	14
thf	38	22	--
thf/tmeda	36	18	--

Die Versuche zeigten, daß über 50% der Cyclohexenylethyl-Gruppen in allen Lösungsmitteln abgespalten wurden und sich neben eche überwiegend vch bildete. In Ether/tmeda fand zusätzlich eine Isomerisierung des vch zu den verschiedenen möglichen Dienen statt. Auch die einfachen Magnesiumdialkyle wie MgEt₂, aus dem unter gleichen Bedingungen 16% Ethan und 16% Ethen freigesetzt wurden (Gl. 16), und MgPr₂, aus dem 16% Propen und 8% Propan entstanden (Gl. 17), zeigten das gleiche Reaktionsverhalten.



In einem weiteren Versuch wurde **5b** mit Ni(cdt) im Verhältnis 2:1 in n-Butylether umgesetzt. Bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel im schwachen ÖPV abkondensiert. Da vch und eche einen niedrigeren Siedepunkt als n-Butylether besitzen, wurden bei der Reaktion entstehendes vch und eche sofort mit abkondensiert. Nach 5 h lag ein fester Rückstand vor. Im Kondensat waren 26.6% vch und 1.3% eche bezogen auf eingesetztes **5b** nachweisbar. Die Spaltung der Mg-C-Bindung verläuft demnach im ersten Schritt über eine β -H-Eliminierung.

Der Rückstand wurde erneut in n-Butylether gelöst und über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mit den entstandenen Reaktionsprodukten im HV abkondensiert. Im Kondensat waren 26.6% vch und 5.3% eche sowie auch 1.8% tt-Cyclododecadien neben 70% cdt nachweisbar. Daraus ergibt sich, daß sich eche erst in einem zweiten Reaktionsschritt bildet. Die teilweise Hydrierung des cdt zum tt-Cyclododecadien deutet die Möglichkeit an, daß das entstandene eche auch ein Hydrierprodukt des vch sein kann.

Der hier erhaltene Rückstand wurde mit Ether gewaschen, wobei sich ein Teil löste. Für den isolierten löslichen Feststoff wurde ein Mg:Ni-Verhältnis von 2:1 ermittelt. Durch Protolyse mit 2-Ethylhexanol wurden pro Nickel insgesamt 2.2 Moläquivalente Wasserstoff und im Kondensat der Protolyse etwa ein Moläquivalent Ethylcyclohexan nachgewiesen, das durch protolytisch freigesetzten Wasserstoff zum Ethylcyclohexan hydriert worden war. Das ^1H -NMR-Spektrum des löslichen Feststoffes zeigte das Vorliegen einer Cyclohexenylethylmagnesium-Einheit. Sowohl die Mg-CH₂-Gruppe ($\delta_{\text{H}} = -0.6$) als auch die olefinischen Protonen ($\delta_{\text{H}} = 5.5$) lagen gegenüber der Ausgangsverbindung nahezu unverändert vor.

Der etherunlösliche Rückstand wurde mit thf gewaschen, wobei wiederum ein Teil in Lösung ging. Im isolierten thf-löslichen Feststoff lagen Magnesium und Nickel im Ver-

hältnis 2:1 vor. 2.5 Moläquivalente Wasserstoff und etwa 0.4 Moläquivalente Ethylcyclohexen pro Nickel wurden durch Protonolyse erhalten. Auch hier konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die $\text{Mg-C}_8\text{H}_{13}$ -Einheit nachgewiesen werden.

Der vollständig unlösliche Rückstand besaß ebenfalls ein Mg:Ni Verhältnis von 2:1. Pro Nickel konnten 1.5 bzw. 0.1 Moläquivalente Wasserstoff bzw. Cyclohexenylethyl-Gruppen durch Protonolyse nachgewiesen werden. Die Substanz ist nach einem Röntgenpulverdiagramm amorph. Auch durch eine Normaldruckthermovolumetrie⁴⁴⁾ (NDTV) konnte beim langsamen Erwärmen auf 500°C keine Phasenumwandlung beobachtet werden. Als leicht flüchtige Verbindungen entstanden dabei Wasserstoff, Methan, Ethan und Butan. Eine anschließende Hydrierung bei erhöhter Temperatur unter Normaldruck gelang nicht. Der so erhaltene Rückstand war nach einem Röntgenpulverdiagramm ebenfalls amorph. Die Freisetzung der einfachen Kohlenwasserstoffe bei der NDTV deutet auf vorhandenen Carbid-Kohlenstoff hin. Geringen Mengen Methan, Ethan und Propan wurden in allen drei Feststoffen gleichfalls durch die Protonolyse freigesetzt. Carbid-Kohlenstoff kann durch den vollständigen Abbau der C_8 -Einheit entstanden sein. Eine entsprechende Beobachtung machte B. Bogdanović und S. Gürtzen⁴⁰⁾ bei der Reaktion von $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ mit zwei Moläquivalenten MgH_2 , bei der die Allyl-Gruppen teilweise bis zum Carbid-Kohlenstoff abgebaut werden. Der so erhaltene unlösliche amorphe Niederschlag hatte eine durch Elementaranalyse und Protolyse bestimmte Zusammensetzung von Mg_2NiH_2 (12) mit geringen Mengen Kohlenstoff. Durch mehrere Hydrier- und Dehydrier-Cyclen konnte der die Kristallisation hemmende Carbid-Kohlenstoff entfernt und nach Tempern die intermetallische Verbindung Mg_2Ni durch ein Röntgenpulverdiagramm nachgewiesen werden. Die 1:1-Umsetzung⁴⁰⁾ von $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ und MgH_2 führt zu einem Gemisch aus Mg_2Ni und dem Carbid MgNi_3C_x .

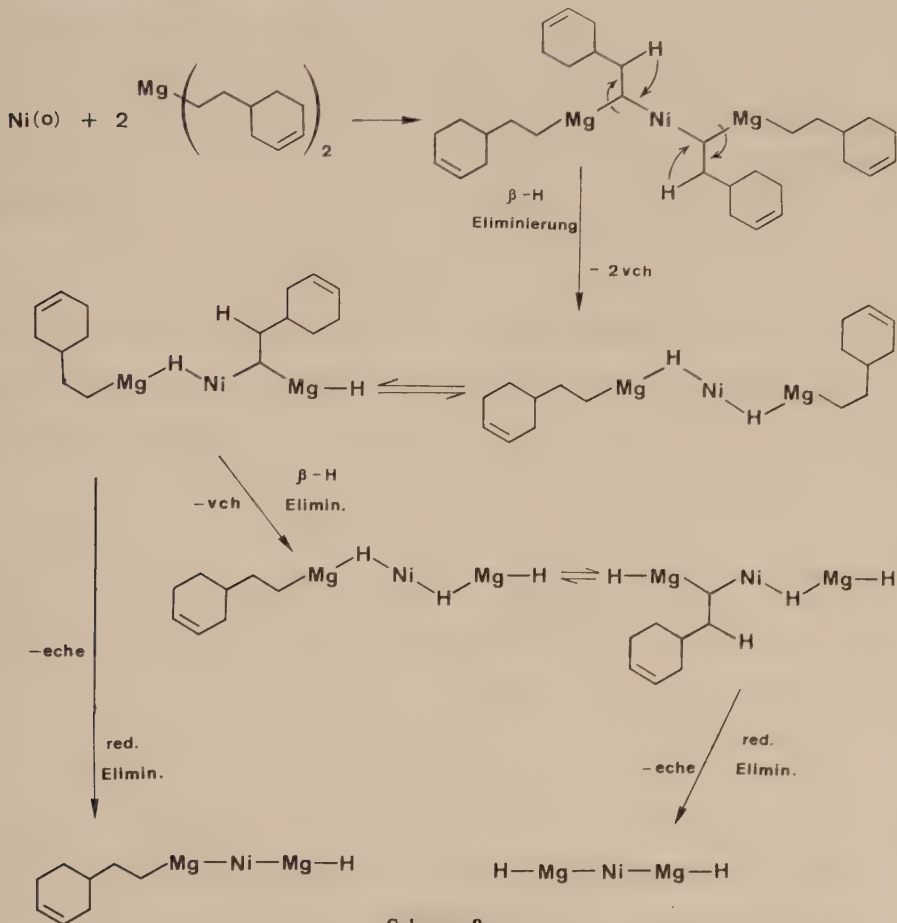
Aufgrund der Versuchsergebnisse und der möglichen Bildung einer intermetallischen Ni-Mg-Verbindung ist für die Spaltung der Mg-C-Bindung folgender vereinfachter Reak-

tionsablauf denkbar (Schema 8):

Der erste Schritt zur Spaltung der Mg-C-Bindung könnte eine Brückenbildung der carbanionischen α -Kohlenstoffe zwischen Magnesium und Nickel sein. In dieser Zwischenstufe befinden sich die β -H-Atome der verbrückenden Alkenyl-Gruppen im Koordinationsbereich des Nickels, so daß unter β -H-Eliminierung mit Freisetzung von bis zu 50% der Cyclohexenylethyl-Gruppen als vch die Bildung einer Hydrid-verbrückten Ni-Mg-Spezies $'(R)Mg(\mu-H)Ni(\mu-H)Mg(R)'$ ($R = C_8H_{13}$) erfolgen kann. In einer Gleichgewichtsreaktion könnte dann ein verbrückendes Hydrid gegen eine endständige Alkenyl-Gruppe ausgetauscht werden, so daß eine $(H)Mg(\mu-R)Ni(\mu-H)Mg(R)$ Zwischenstufe vorliegt. Diese Zwischenstufe könnte sowohl durch eine reduktive Eliminierung unter Ausbildung von eche und von Mg-Ni-Bindungen zu einer $(R)Mg-Ni-Mg(H)$ -Spezies als auch durch eine β -H-Eliminierung unter Freisetzung von vch und Bildung einer weiteren Hydrid-verbrückten Zwischenstufe $(R)Mg(\mu-H)Ni(\mu-H)Mg(H)$ zerfallen. Dieses Intermediat könnte dann auf analoge Weise über eine im Gleichgewicht befindliche Alkenyl-verbrückte Einheit durch reduktive Eliminierung unter Freisetzung von eche zu Mg_2NiH_2 weiterreagieren.

Die postulierte Verbindung mit der formalen Zusammensetzung $RMg-Ni-MgH$ ist analog zu dem unlöslichen Mg_2NiH_2 , aus dem die intermetallische Verbindung Mg_2Ni hergestellt wird. Ein Indiz für die Bildung von $XMg-Ni-MgX$ ($X = C_8H_{13}$ oder H) lieferte die Protolyse der löslichen Rückstände. Neben einem Moläquivalent H_2 , das durch Protolyse der Ni-Mg-Bindungen entsteht, wurden ca. 2 Moläquivalente X (in Form von RH bzw. H_2) pro Nickel freigesetzt. Im Ether-löslichen Rückstand war das Verhältnis von $H_2:RH$ ungefähr 1:1 (genau 1.2 : 0.97), während im thf-löslichen Rückstand das Verhältnis 1.5:0.4 betrug. Die Löslichkeit der Rückstände hängt offenbar von der vorhandenen Menge gebundener Alkyl-Einheiten ab. Der unlösliche Rückstand hatte nur 0.1 Moläquivalente Alkylgruppen pro Ni gebunden.

Als thermodynamische Triebkraft für die Nickel-induzierte Spaltung der Mg-C-Bindung kann die Bildung einer intermetallischen Bindung zwischen Nickel und Magnesium angenommen werden. Der mögliche Ablauf der Nickel-induzierten Spaltung der Mg-C-Bindung wird in Schema 8 vereinfacht dargestellt. Es ist dabei nicht berücksichtigt worden, daß als Zwischenprodukte auch Ni-Mg-Cluster in Betracht kommen und daß ein Teil der C₈-Einheiten bis zum Carbid-Kohlenstoff abgebaut werden.

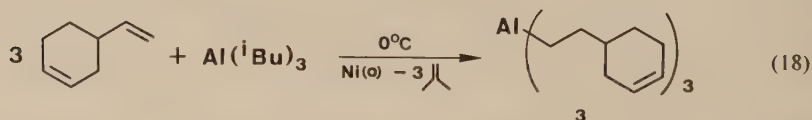


Schema 8

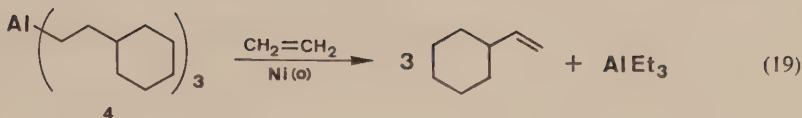
V. al-H als Schutzgruppe für Vinylcyclohexen

Für weitere Hydrierversuche wurde eine Hydrid-Verbindung des Aluminiums, das zum Magnesium benachbart ist, als Schutzgruppe für die selektive Hydrierung von Vinylcyclohexen (vch) zu Vinylcyclohexan (vcha) eingesetzt.

Wie schon in Kapitel II (S. 6) erwähnt, wurden Aluminium-Verbindungen bereits als Schutzgruppe für diese Reaktion benutzt. Die Nachteile des Verfahrens von I.E. Levine²⁰⁾ sind jedoch die geringen Ausbeuten an vcha und die nicht wieder verwendbare Schutzgruppe. Die eigentliche Hydrierung (2. Schritt in Schema 5) verläuft dagegen glatt, d.h. eine Spaltung der Al-C-Bindung findet im Unterschied zur Mg-C-Bindung unter den Hydrierbedingungen nicht statt. Durch Ausnutzung der Nickel-katalysierten Umalkylierung (Nickeleffekt⁴⁵⁾), auf die ausführlich im nächsten Kapitel eingegangen wird, kann das obige Verfahren wesentlich verbessert werden. G. Wilke⁴⁶⁾ synthetisierte Tris(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)aluminium (3) unter wesentlich mildereren Bedingungen auf katalytischem Wege aus Al^iBu_3 und vch in Gegenwart von Nickel(0)-Verbindungen bei 0°C (Gl. 18).



Nach der Hydrierung von 3 zum gesättigten Tris(cyclohexylethyl)aluminium (4) (2. Schritt in Schema 5) könnte das vcha durch eine Nickel-katalysierte Umalkylierung mit Ethen unter Bildung von AlEt_3 freigesetzt werden (Gl. 19).

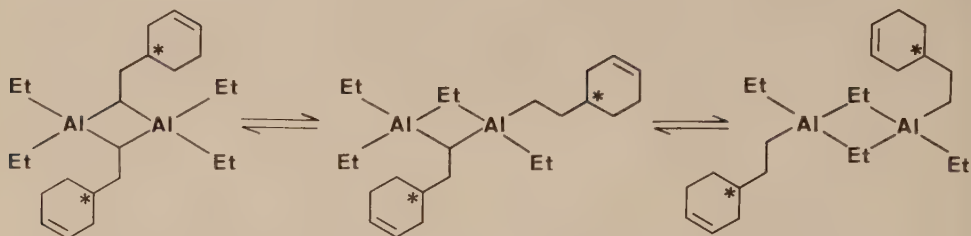


Technisch interessant wäre die Synthese des vcha auf dem erwähnten Weg aus 3 nur, wenn das entstehende AlEt_3 wieder als Schutzgruppe verwendet werden könnte. Aus AlEt_3 ist technisch Et_2AlH durch Umsetzung mit Aluminium und Wasserstoff⁴⁷⁾ zugänglich.



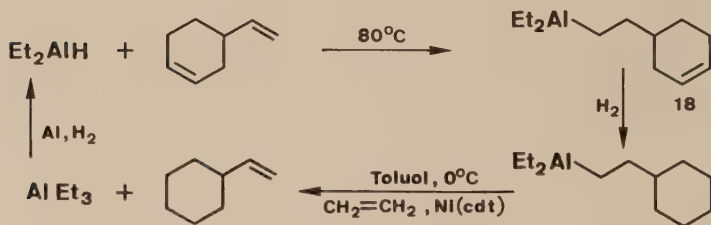
Et_2AlH addiert sich wie alle al-H-Verbindungen bevorzugt an endständige Alkene¹⁹⁾. Mit vch entsteht bei 80°C analysenrein in nahezu quantitativer Ausbeute (Diethyl)(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)aluminium (18). 18 zeigt im ^{27}Al -NMR-Spektrum unterhalb von Raumtemp. nur ein Signal bei 163 ppm ($\text{Al}(\text{acac})_3$ als Standard) mit einer Halbwertsbreite von 10000 Hz. Dies ist eine charakteristische Signallage für dimere Aluminiumtrialkyle. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale der Ethylgruppen und der Cyclohexenylethyl-Gruppen bei Raumtemp. scharf. Der Austausch zwischen verbrückenden und endständigen Alkylgruppen erfolgt so schnell, daß bei dieser Temperatur nur jeweils eine Signalgruppe für die Ethylgruppen und die Cyclohexenylethyl-Gruppen auftritt. Beim Abkühlen auf -80° wird der Austauschprozeß eingefroren. Eine Zuordnung der Signale ist aufgrund des Auftretens verschiedener Isomere nicht möglich. So können sowohl Ethylgruppen als auch Cyclohexenylethyl-Gruppen die Aluminiumatome verbrücken. Zusätzlich

können auch Stereoisomere auftreten, da im Cyclohexenylrest ein chirales C-Atom vorhanden ist.



Für die selektive Hydrierung von vch mit al-H als Schutzgruppe ist folgender Reaktionscyclus denkbar (Schema 9):

1. Addition von Et_2AlH an vch zu 18;
2. Hydrierung zum Cyclohexanderivat;
3. Nickel-katalysierte Umsetzung mit Ethen zu vcha und AlEt_3 ;
4. Umwandlung von AlEt_3 in Et_2AlH .



Schema 9

Bisher wurden nur einige orientierende Versuche zur Hydrierung von **18** durchgeführt, und zwar in verschiedenen Lösungsmitteln bei erhöhtem H_2 -Druck und mit unterschiedlichen Katalysatoren. Die anschließende Verdrängungsreaktion erfolgte in Toluol bei $-10^\circ C$ mit $Ni(cdt)$ als Katalysator. Da beim Abkondensieren des Lösungsmittels und der Produkte bei $50^\circ C$ eine Isomerisierung des vcha zu Ethylidencyclohexan auftrat, wurde bei allen weiteren Hydrierungen das Produkt bei $-20^\circ C$ im HV von Nickel und $AlEt_3$ abkondensiert. Die Versuchsbedingungen und die im Kondensat gaschromatographisch bestimmten Ausbeuten sind in der Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tab. 8: Hydrierung von **18** in verschiedenen Lösungsmitteln; verwendete Katalysatoren: $NiMg_2H_2$ (**12**), $(Ph_3P)_3RhCl$ (**15**) und Raney-Nickel (**19**); Ausbeuten nach der Verdrängung mit Ethen im Kondensat bestimmt und auf eingesetztes **18** bezogen; Versuchsdauer: 24 h.

Versuchs Nr.	Kataly- sator	Substr/ Kat	Lm	Druck in bar	Temp. in $^\circ C$	Ausbeute an (in %)	
						vcha	vch
20	12	23/1	Pentan	66	RT	10.45	56.5
21	15	100/1	Toluol	60	50	0.4	66.0
22	19	5/1	Pentan	75	RT	30.6	14.8
23	19	4/1	Toluol	80	50	19.0	38.8

Das bei der Reaktion entstehende $AlEt_3$ wurde in über 80% iger Ausbeute isoliert. Die höchste Ausbeute (30%) an vcha wurde mit Raney-Nickel in Pentan bei 75 bar H_2 erreicht. Mit diesen Versuchen konnte gezeigt werden, daß die selektive Hydrierung von vch zu vcha mit al-H als Schutzgruppe gelingt. Im Gegensatz zur Mg-C-Bindung bleibt die Al-C-Bindung unter den Hydrierbedingungen erhalten. Das von I.E. Levine²⁰⁾ be-

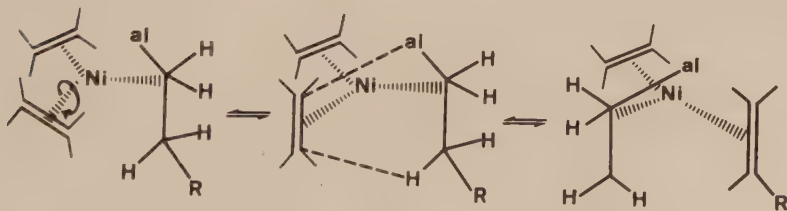
beschriebene Verfahren konnte durch die Nickel-katalysierte Umalkylierung wesentlich verbessert werden, da sowohl die Addition von vch an Al^iBu_3 ⁴⁶⁾ als auch die Freisetzung von vcha bereits bei 0°C erfolgen. Vermutlich läßt sich die Ausbeute an vcha durch eine Optimierung der Hydrierbedingungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgte, auf mehr als 30% erhöhen.

VI. Bekannte Reaktionen von Hauptgruppenmetallalkylen mit Übergangsmetall-Verbindungen

Die genauere Untersuchung der Nickel-induzierten Zersetzung von Magnesiumdialkylen war ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Hierzu sollten definierte Komplexe zwischen Grignard-Verbindungen bzw. einfachen Magnesiumdiorganylen und Nickel(0)-Verbindungen synthetisiert werden, die als Zwischenstufen dieser Reaktion angesehen werden können. Bislang sind noch keine definierten Bimetall-Komplexe beschrieben worden, die sowohl Magnesium als auch Nickel(0) enthalten. Dagegen sind im Rahmen der umfangreichen Untersuchungen zur Aufklärung des "Nickel-Effektes" Umsetzungen von Nickel(0)-Komplexen mit Aluminium-alkylen bzw. -hydriden und mit Lithiumorganylen durchgeführt worden. Diese Umsetzungen werden im 1. Abschnitt dieses Kapitels wiedergegeben. Im 2. Abschnitt werden die Reaktionen von Grignard-Verbindungen mit Nickel(II) beschrieben und einige Bimetallsysteme vorgestellt, die neben Magnesium ein anderes Übergangsmetall enthalten.

VI.1. Reaktionen von Hauptgruppenmetallalkylen bzw. -hydriden mit Nickel(0)-Komplexen

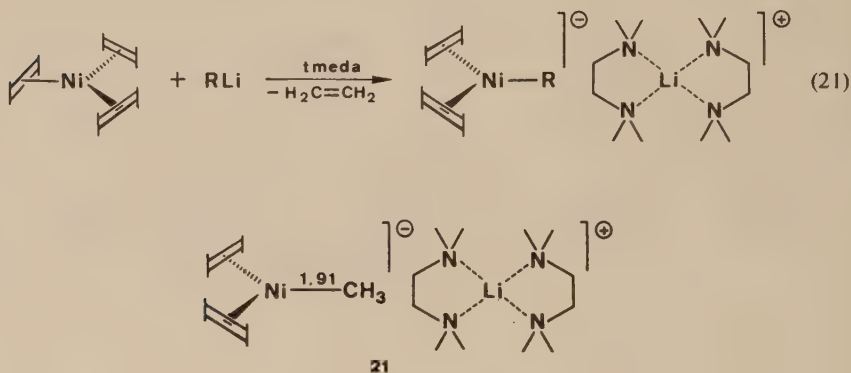
K. Ziegler und E. Holzkamp⁴⁵⁾ entdeckten 1953, daß die Aufbaureaktion⁴⁸⁾ von AlEt_3 mit Ethen (100°C , 100 atm) zu langkettigen Aluminiumtrialkylen und α -Alkenen durch katalytische Mengen elementaren Nickels⁴⁵⁾ in eine Dimerisierung des Ethens zu 1-Buten umgelenkt wird. Diese Nickel-katalysierte Umalkylierung von Aluminiumtrialkylen mit Ethen wird als Nickeffekt bezeichnet. Diese Entdeckung führte zu der Entwicklung der Ziegler-Katalysatoren¹⁰⁾. Genauere mechanistische Untersuchungen^{46,49)} waren erst mit den von G. Wilke gefundenen Alken-Nickel-Komplexen $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (1), $\text{Ni}(\text{cdt})$ (2) und dem daraus herstellbaren $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (20)⁵⁰⁾ möglich. Für den Ablauf wird als zentraler Reaktionsschritt die Bildung eines Komplexes zwischen einer Bis(ethen)nickel-Einheit und dem Aluminiumtrialkyl angenommen. Hierbei verbrückt das α -C-Atom des Alkylrestes in einer Mehrzentrenbindung die beiden Metalle. Durch Rotation eines Ethen-Liganden ist eine Anordnung möglich, aus der heraus eine electrocyclische Reaktion denkbar ist, bei der ein β -H-Atom der Alkylgruppe auf einen Ethen-Liganden übertragen und dieser als Ethylgruppe vom Aluminium übernommen wird, während gleichzeitig der ursprüngliche Alkylrest als α -Olefin am Nickel komplexiert wird (Schema 10).



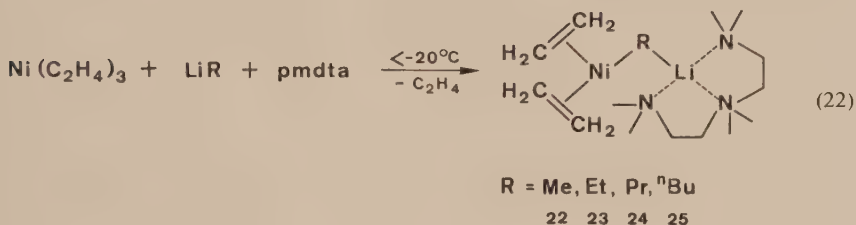
Schema 10

Für die Bindungsverhältnisse in einem solchen Komplex wird angenommen, daß das durch den π -Liganden Ethen stabilisierte Nickel(0) gegenüber dem carbanionischen α -Kohlenstoff im Aluminiumtrialkyl als Lewissäure reagiert und sich so ein Donor-Acceptor-Komplex bildet. Zur Aufklärung des Nickeffektes wurden Umsetzungen von Nickel(0)-Komplexen mit Hauptgruppenmetallalkylen intensiv untersucht. Bislang wurde vergeblich versucht, aus Umsetzungen homoleptischer Alken-Nickel(0)-Komplexe wie $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (**1**)²⁾, $\text{Ni}(\text{cdt})$ (**2**)²⁾ und $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**20**)⁵⁰⁾ mit Aluminiumtrialkylen Zwischenstufen der Nickel-katalysierten Umalkylierung zu isolieren, die beide Metalle enthalten.

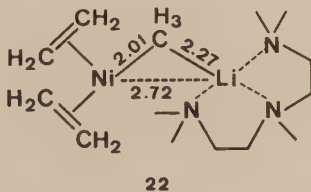
K. Jonas und K. Pörschke⁵¹⁾ erhielten bei der Reaktion von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**20**) mit den im Vergleich zu Aluminiumalkylen stärker basischen Lithiumalkylen in Gegenwart von n-Donoren Niccolat-Komplexe, in denen die Alkylgruppe vollständig vom Lithium auf das Nickel(0) übertragen ist. Das Lithium wird von vier n-Donor-Liganden komplexiert und liegt als isoliertes Kation neben dem Bis(ethen)nickel(0)alkyl-Anion vor (Gl. 21). Die Kristallstrukturanalyse⁵¹⁾ vom einfachsten Vertreter dieser Reihe, dem Bis(tmeda)lithium-bis(ethen)(methyl)nickel(0) (**21**), zeigt ein exakt trigonal koordiniertes Nickel mit einem Ni-C-Abstand zur Methylgruppe von 1.91 Å.



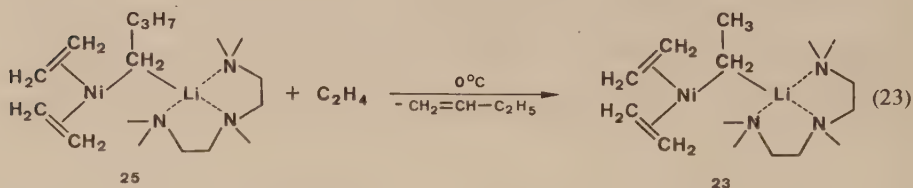
Durch Verwendung des dreizähligen Amin-Liganden Pentamethyldiethylentriamin (pmdta) wurde erreicht, daß Lithium mit der Alkylgruppe verbunden bleibt und diese eine Brücke zwischen den Metallen Nickel und Lithium ausbildet. Ausgehend von Tris(ethen)nickel(0) (**20**) und Lithiumalkylen erhielt K. Pörschke⁵²⁾ in Gegenwart von pmdta (pmdta)Li-(μ -CH₃)Ni(C₂H₄)₂ (**22**) sowie die höheren Homologen mit Ethyl (**23**), Propyl (**24**) und Butyl (**25**) in der Brücke. Die Charakterisierung der Verbindungen gelang mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und für die Verbindung **22** auch durch eine Kristallstrukturanalyse (Gl. 22).



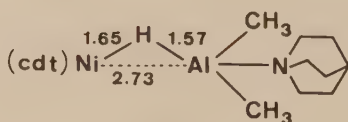
Die Kristallstruktur von **22** zeigt eine verbrückende Methylgruppe zwischen den Metallen. Die Bis(ethen)nickel-Einheit tritt in diesen Komplexen gegenüber dem carbanionischen α -Kohlenstoff als Lewisäure auf.



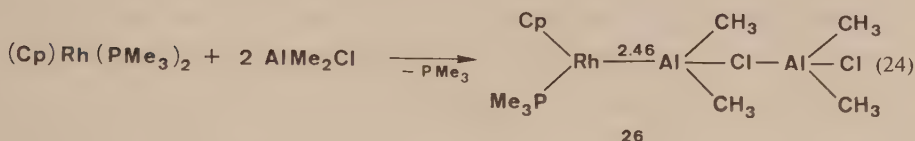
Der Butyl-Komplex **25** reagiert bei 0°C mit Ethen unter Freisetzung von Buten-1 und Bildung des Ethyl-Komplexes **24**⁵³⁾ (Gl. 23). Die isolierbaren Ni-Li-Komplexe **22-25** er-
härten mit ihrem strukturellen Aufbau und ihrem Reaktionsverhalten die für den
zentralen Reaktionsschritt des Nickeffektes gemachten Annahmen.



Die Synthese isolierbarer Bimetallkomplexe mit Nickel(0) und Aluminium gelang bei
Umsetzung von Ni(cdt) bzw. Ni(C₂H₄)₃ und Dialkylaluminiumhydriden^{54,55)}. Das
Diethylaluminiumhydrid-Addukt an Ni(cdt) und sein Etherat zersetzen sich bereits bei
-60°C⁵⁴⁾. Durch Verwendung von (Chinuclidin)dimethylaluminiumhydrid sind die bis 0°C
stabilen Addukte (cdt)Ni(μ-H)AlMe₂(C₇H₁₃N) und (C₂H₄)₂Ni(μ-H)AlMe₂(C₇H₁₃N)
herstellbar⁵⁵⁾. Eine Wasserstoff-verbrückte Nickel-Aluminium-Einheit konnte durch ¹H-
NMR-Spektroskopie und eine Röntgenstrukturanalyse⁵⁶⁾ gesichert werden.



Eine Übergangsmetall-Aluminium-Bindung wurde für $(\text{Cp})(\text{PMe}_3)\text{Rh}-\text{AlMe}_2(\mu\text{-Cl})\text{AlMe}_2\text{Cl}$ (26)⁵⁷⁾ (Rh-Al 2.4581 Å) durch eine Kristallstrukturanalyse nachgewiesen. Dieser Komplex wird aus $(\text{Cp})\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ und AlMe_2Cl hergestellt. Das Rhodium tritt in seiner d^8 -Elektronenkonfiguration als Lewis-Base gegenüber dem Lewis-sauren Aluminium im Dimethylaluminiumchlorid auf. Dies führt zur Ausbildung einer Donor-Acceptor-Bindung zwischen den Metallen.

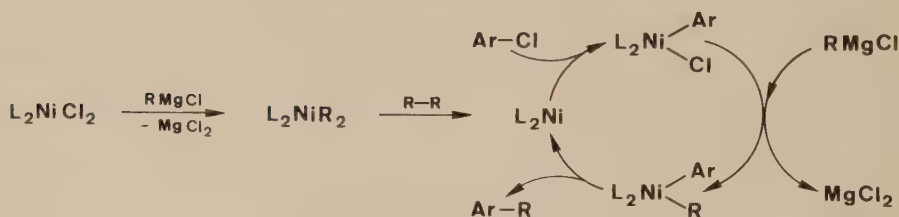


VI.2. Reaktionen von Grignardreagenzien mit Übergangsmetall-Verbindungen

Die Untersuchungen von V. Grignard³¹⁾ über Magnesiumalkyle, die bereits von A. Cahours⁵⁸⁾ und J. Wanklyn⁵⁹⁾ entdeckt worden waren, führten zu vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse in der präparativen Chemie. Wenige Jahre später stellten W.J. Pope und S.J. Peaches⁶⁰⁾ aus Methylmagnesiumiodid und Platintetrachlorid ein Trimethylplatiniodid $(\text{Me})_3\text{PtI}$ her. Bei den Versuchen, analoge Nickelverbindungen zu synthetisieren, zeigte sich, daß Nickel(II)chlorid Grignard-Verbindungen unter Freisetzung von Alkanen und Alkenen⁶¹⁾ zersetzt und dabei selbst zu elementarem Nickel reduziert wird⁶²⁾. Aryl-Grignard-Reagenzien reagieren mit stöchiometrischen Mengen Nickel(II)chlorid quantitativ unter Kupplung der Arylreste zu den Diarylverbindungen⁶³⁾. M.S. Kharasch⁶⁴⁾ fand beim Zusatz von Aryl- oder Alkylhalogeniden zu Nickel(II)-haltigen, etherischen Aryl-Grignard-Lösungen die katalytische Kupplung der Arylreste der Grignard-Verbindungen. Die Halogenide oxidieren das bei der Reaktion mit den

Grignard-Verbindungen entstehende Nickel(0) zum Nickel(II), das dann wieder die Homokupplung der Arylreste der Grignard-Verbindungen initiiert. Letztendlich läuft somit ein katalytischer Prozess ab.

R. Corriu⁶⁵⁾ und M. Kumada⁶⁶⁾ erreichten 1972 unabhängig voneinander die durch Bis(phosphan)nickel(II)-Komplexe katalysierte Kupplung zwischen dem Aryl- oder Alkenylrest eines Halogenids und dem Aryl- oder Alkylrest einer Grignard-Verbindung (Cross-Kupplung), eine präparativ wichtige C-C-Verknüpfungsreaktion. Die Cross-Kupplung zwischen z.B. Arylhalogeniden und Alkyl-Grignard-Verbindungen verläuft wahrscheinlich über die Zwischenstufe eines Aryl-nickelhalogenids. Durch einen Halogen/Alkyl-Austausch wird die Alkylgruppe vom Grignardreagenz auf das Nickel übertragen, und es bildet sich eine Aryl(alkyl)nickel(II)-Verbindung. Diese zerfällt anschließend durch eine reduktive Eliminierung in Nickel(0) und dem gekuppelten Produkt^{67,68,69)} (Schema 11). Die Einzelschritte des Reaktionsablaufs sind durch isolierte Komplexe und entsprechende Reaktionsprodukte nachgewiesen worden⁶⁸⁾.

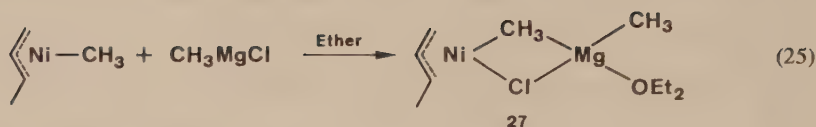


Schema 11

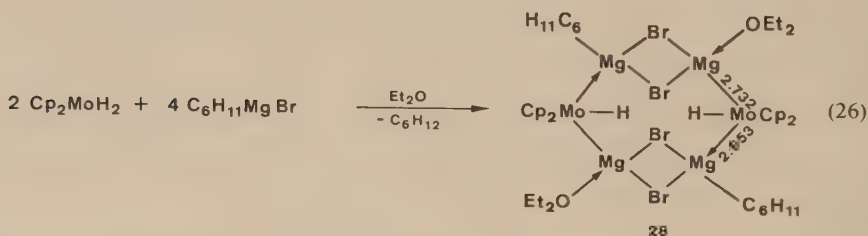
Parallel zu der Entwicklung übergangsmetallkatalysierter Kupplungsreaktionen von Grignard-Verbindungen (Homo- und Cross-Kupplung) wurde die katalytische Austauschreaktion zwischen Grignard-Verbindungen mit β -H-Atomen und α -Alkenen entdeckt. Diese Katalyse gelang zuerst mit den Übergangsmetallen Titan und Zirkon³⁵⁾. Später zeigte sich, daß auch Nickel(0) auf gleiche Weise eingesetzt werden kann^{36,34)}. Für den zentralen Schritt dieser Austauschreaktion werden ähnliche Bindungsverhältnisse, wie sie für den Nickeffekt diskutiert werden, angenommen. Mit Hilfe dieser Austauschreaktion sind Grignard-Verbindungen auch aus α -Alkenen zugänglich. Eine solche Zirkon-katalysierte Umsetzung von vch mit n-PrMgBr wurde in Kapitel III zur Herstellung von 2-(3-Cyclohexenyl)ethylmagnesiumbromid (7a) angewandt (Gl. 9).

Wie erwähnt (Kap. II), werden bei der Umsetzung katalytischer Mengen NiCl_2 mit n-BuMgBr etwa fünfmal mehr Buten und Butan freigesetzt als für eine Reduktion zu erwarten sind³⁰⁾. Dies deutet auf eine unmittelbare Wechselwirkung von elementarem Nickel(0) mit der Grignard-Verbindung hin. Eine Addition eines Grignard-Reagenzes an eine Bisphosphan-Nickel(0)-Gruppe postulierten H. Felkin³⁴⁾ und R.J.P. Corriu⁷⁰⁾ als zentralen Schritt sowohl bei der Cross-Kupplung als auch bei der Nickel-katalysierten Olefin/Alkyl-Austauschreaktion. Die Synthese eines Modellkomplexes mit einer Nickel(0)-Magnesium-Bindung gelang jedoch nicht.

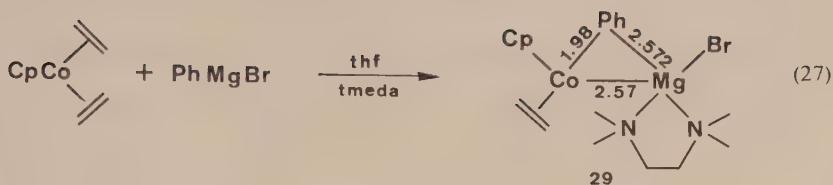
Bei Umsetzungen von Übergangsmetall-Komplexen mit Grignard-Reagenzien wurden bereits einige Verbindungen isoliert, die sowohl das Übergangsmetall als auch Magnesium enthalten. Aus der Nickel(II)-Verbindung $(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CH}_3)\text{Ni}$ und CH_3MgCl entsteht der bis 20°C stabile 1:1-Adduktkomplex **27**⁷¹⁾, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei verschiedene Signale für die Methylgruppen zeigt. Wahrscheinlich sind die beiden Metalle sowohl über Chlor als auch über eine Methylgruppe miteinander verbrückt (Gl. 25).



In dem aus Cp_2MoH_2 und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$ hergestellten Molybdän-Komplex 28⁷²⁾ konnten durch eine Kristallstrukturanalyse zwei verschiedene Mo-Mg-Bindungen nachgewiesen werden (Gl. 26). Das Alkylgruppen-freie Magnesium bildet mit Molybdän eine Metall-Metall-Bindung mit einer Länge von 2.737 Å aus. Der Mo-Mg-Abstand zum Magnesium mit der C_6H_{11} -Gruppe ist mit 2.853 Å deutlich länger und deutet eine Donor-Acceptor-Bindung an.



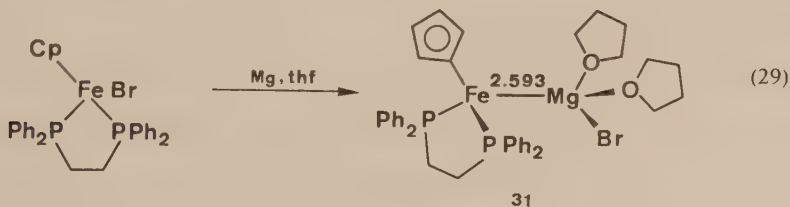
K. Jonas und K. Koepe⁷³⁾ erhielten aus $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, PhMgBr in thf und dem n-Donor tmeda unter Verdrängung eines Ethen-Liganden den Additionskomplex $(\text{Cp})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Co}(\mu\text{-Ph})\text{Mg}(\text{Br})(\text{tmeda})$ (29), dessen Kristallstruktur einen stark aufgeweiteten Mg-Ph-Abstand von 2.572 Å und einen Mg-Co-Abstand von 2.565 Å zeigt. Es liegt in diesem Komplex offenbar ein Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukt zwischen den Metallatomen vor, die von der Phenylgruppe überbrückt wird (Gl. 27).



Durch Umsetzung von $(\text{Cp})\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{MgBr}$ in thf werden beide Ethen-Liganden verdrängt und die Allylgruppe vollständig auf das Kobalt übertragen. Durch eine Kristallstrukturanalyse wurde in $(\text{Cp})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{CoMg}(\text{Br})(\text{thf})_2$ (30) eine unverbrückte Bindung zwischen den Metallatomen mit einem Abstand von $2.480 \text{ \AA}^{73)}$ ermittelt (Gl. 28).



$(\text{Cp})(\text{dppe})\text{FeBr}$ reagiert mit elementarem Magnesium nach H. Felkin⁷⁴⁾ unter Einschlebung des Magnesiums in die Fe-Br-Bindung zum $(\text{Cp})(\text{dppe})\text{FeMgBr}$ (31) mit einer kovalenten Fe-Mg-Bindung von $2.593 \text{ \AA}$ (Gl. 29).



VII. Umsetzungen von Alken-Nickel(0)-Komplexen mit Grignardverbindungen

Die Reaktionen von Hauptgruppenmetallalkylen mit Übergangsmetallen zeigten, daß die Lewis-Acidität bzw. Basizität der beteiligten Komponenten für die Stabilität isolierbarer Bimetallsysteme eine wesentliche Rolle spielen. Untersuchungen von K. Pörschke⁵²⁾ zur Lewis-Acidität des Nickels in Alken-Nickel(0)-Komplexen ergaben, daß die Bis(ethen)-nickel(0)-Einheit einen stärkeren Acceptor darstellt als Ni(cdt). Mit den beiden Alken-Nickel(0)-Komplexen Ni(cdt) (**2**) und Ni(C₂H₄)₃ (**20**) stehen somit zwei Komplexe mit einer abgestuften Lewis-Acidität zur Verfügung. Die Basizität des carbanionischen α -C-Atoms in Grignard-Verbindungen kann durch unterschiedlich starke n-Donor-Liganden modifiziert werden. So erreichten K. Jonas und G. Koepe⁷³⁾ durch einen Wechsel von Ether zu thf als Lösungsmittel, daß CpCo(C₂H₄)₂ mit PhMgBr zum Cp-Co(C₂H₄)(Ph)(MgBr)(thf)₂ (**29a**) abreagiert. Durch Zugabe des Donor-Liganden tmeda erhielten sie die Verbindung **29** in kristalliner Form, die - wie schon erwähnt - röntgenographisch untersucht wurde.

Die Umsetzungen von Ni(cdt) (**2**) mit den Grignard-Verbindungen MeMgBr und PhMgBr führten in Ether im Temperaturbereich von -78°C bis Raumtemp. zu keiner Reaktion. Aus den Lösungen kristallisierte das Ni(cdt) unverändert wieder aus. Auch bei Erhöhung der Basizität des carbanionischen α -C-Atoms in MeMgBr und PhMgBr durch die n-Donor-Liganden thf und tmeda trat mit **2** keine Reaktion ein. Die Acceptor-Eigenschaften des Ni(cdt) reichen demnach nicht aus, mit Grignard-Verbindungen isolierbare Donor-Acceptor-Komplexe zu bilden.

Ni(C₂H₄)₃ (**20**) wurde mit den Grignard-Verbindungen MeMgBr und PhMgBr in Gegenwart von Ether, thf und tmeda umgesetzt, lieferte aber nur in Ether ein isolierbares nickelhaltiges Produkt, das laut ¹H-NMR-Spektrum nicht einheitlich war. So zeigte z.B. ein aus **20** mit MeMgBr in Ether erhaltener mikrokristalliner Niederschlag im ¹H-NMR-

Spektrum drei verschiedene Signale für Methylprotonen. In etherischen Lösungen von Grignard-Verbindungen liegen aufgrund des Schlenck'schen Gleichgewichts³²⁾ geringe Mengen der Magnesiumdialkyle vor. Die α -C-Atome dieser Verbindungen sind etwas basischer als die der Grignard-Verbindungen, in denen Halogenatome Ladung abziehen. Wie im folgenden gezeigt wird, lassen sich aus Magnesiumdiorganylen und $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (20) isolierbare Komplexe erhalten.

VIII. Reaktionen von Nickel(0)-Komplexen mit Magnesiumdiorganylen

Die für die Reaktionen mit Nickel(0)-Komplexen benötigten Magnesiumdialkyle wurden in einer zweistufigen Synthese hergestellt: Im ersten Schritt erfolgte in Ether die Synthese der Grignard-Verbindungen aus Magnesiumspänen und den frisch destillierten Alkyl- bzw. Aryl-bromiden. Das in den etherischen Lösungen der Grignard-Verbindungen vorliegende Schlenck'sche Gleichgewicht wurde dann, wie schon bei der Synthese von 5, durch Zugabe einer äquimolaren Menge 1,4-Dioxan und durch Abtrennen des schwerlöslichen $\text{MgBr}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$ auf die Seite der Magnesiumdialkyle verschoben. In den so erhaltenen etherischen Lösungen der Magnesiumdialkyle³³⁾ konnte kein Halogenid mehr nachgewiesen werden. Aus diesen halogenfreien Dialkylmagnesium-Lösungen ließen sich durch Entfernen des Ethers die solvatreien Magnesiumdialkyle³³⁾ isolieren. Durch Lösen in Et_2O oder thf konnten daraus die Etherate oder die thf-Addukte erhalten werden. Die Zugabe äquimolarer Mengen tmeda oder 1,4-Dioxan zu den etherischen Lösungen führte in der Kälte zum Auskristallisieren der Additionsverbindungen $(\text{tmeda})\text{MgR}_2$ und $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\text{MgR}_2$. Für die weiteren Untersuchungen wurden folgende Magnesiumdialkyle hergestellt (Tabelle 9):

Tab. 9: Hergestellte solvatfreie Magnesiumdialkyle MgR_2 bzw. deren n-Donoraddukte $(\text{n-Donor})\text{MgR}_2$

Alkylrest R	n-Donor-Addukt		
	solvatfrei	tmeda	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
Me	32a	32b	
Et	33a	33b	
n-Pr		34	
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5$		35	
4-Butenyl		36	
Ph		37a	37b
2-(3-Cyclohexenyl)ethyl	5		

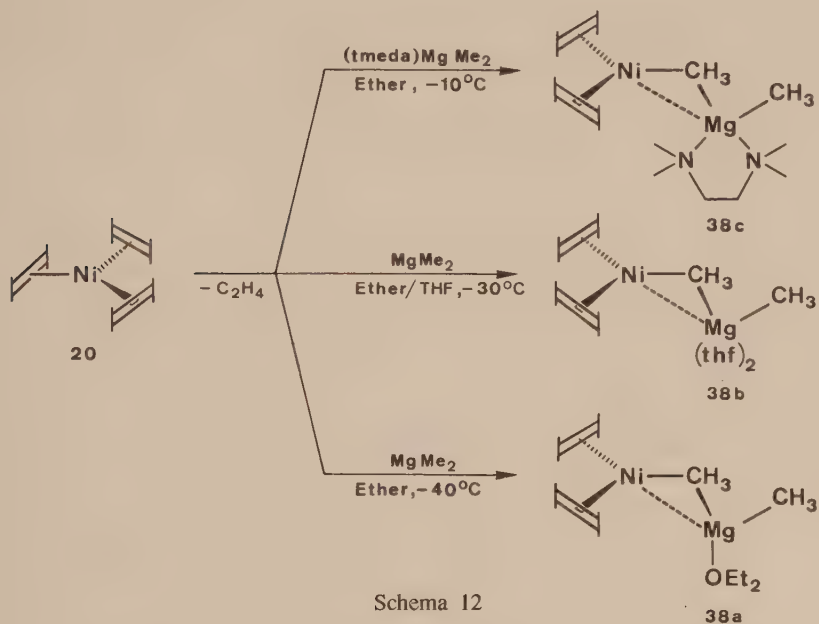
Die Reinheit der synthetisierten Magnesium-Verbindungen wurde durch Elementaranalysen und NMR-Spektren überprüft. Die auf diesem Wege erhaltenen Magnesiumdiorganyle hatten eine für die weiteren Umsetzungen genügende Reinheit, so daß auf die Verwendung hochgiftiger Quecksilberdiorganyle⁷⁵⁾ zu ihrer Synthese verzichtet werden konnte.

VIII.1. Reaktionen von $\text{Ni}(\text{cdt})$

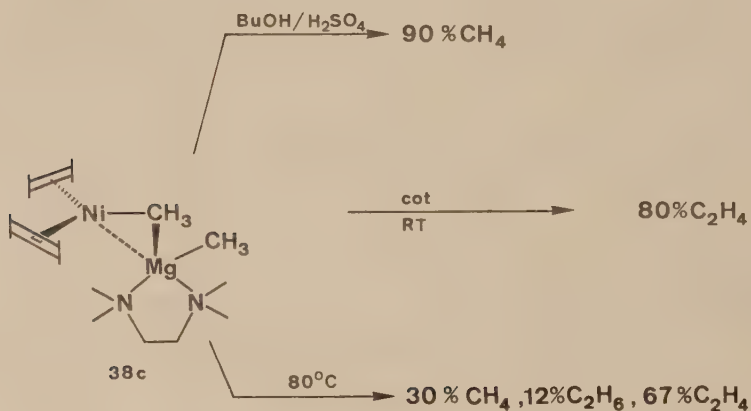
$\text{Ni}(\text{cdt})$ (**2**) reagiert in Ether im Temperaturbereich von -78°C bis Raumtemp. nicht mit MgMe_2 (**32a**) oder $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\text{MgPh}_2$ (**37b**). Aus den Reaktionslösungen kristallisierte $\text{Ni}(\text{cdt})$ unverändert wieder aus. Die Versuche mit höheren Magnesiumdialkylen wurden bereits in Kap. IV.5. erwähnt. Bei tiefer Temperatur konnten keine Komplexe isoliert werden, und bei Raumtemp. fand die schon erwähnte Zersetzung in Alkene und Alkane statt.

VIII.2. Reaktionen von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (20) mit (n-Donor) MgMe_2

MgMe_2 (32a) reagiert in Ether mit in Pentan hergestelltem $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (20) bei -78°C unter Verdrängung eines Ethen-Liganden zu der in blaßgelben Kristallen anfallenden Additionsverbindung $(\text{Et}_2\text{O})\text{MgMe}(\mu\text{-Me})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (38a). Dieser Komplex zersetzt sich oberhalb von -40°C . Setzt man der Reaktionslösung einen Überschuß thf zu, so ist die in gelben Würfeln kristallisierende, bis -30°C beständige thf-Verbindung $(\text{thf})_2\text{MgMe}(\mu\text{-Me})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (38b) in 70%iger Ausbeute isolierbar. Mit 20 und $(\text{tmeda})\text{MgMe}_2$ (32b) kann man unterhalb von -10°C in Ether den Komplex $(\text{tmeda})\text{MgMe}(\mu\text{-Me})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (38c) in 80%iger Ausbeute in Form langer gelber Nadeln herstellen. Die Verbindung ist die thermisch stabilste dieser Reihe; sie zersetzt sich erst ab 0°C (Schema 12).



Die Zusammensetzung der thermolabilen und äußerst luftempfindlichen Komplexe wurde durch Elementaranalyse und durch NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Komplexe **38a** - **38c** sind in thf gut, in Ether und Toluol nur wenig und in Pentan nicht löslich. Die Pyrolyse von **38c** bei 80°C liefert 1.3 Ethen/Ni, 0.6 Methan/Ni und 0.12 Ethan/Ni. Magnesium-Kohlenstoff-Bindungen in Magnesiumdiorganylen werden erst oberhalb von 100°C gespalten. Vermutlich stammt das entstandene Methan aus der verbrückenden Methylgruppe. Die Protonolyse von **38c** mit BuOH/H₂SO₄ setzt 90% der Methylgruppen als Methan frei. Eine Lösung von **38c** in thf nimmt bei -100°C drei Äquivalente CO unter Bildung eines Carbonylkomplexes auf. Dieser zersetzt sich bereits bei -78°C und wurde deshalb nicht näher charakterisiert. Die analoge Lithium-Verbindung Li(μ -CH₃)Ni(CO)₃⁵²⁾ ist dagegen isolierbar. Das komplexgebundene Ethen in **38c** läßt sich mit cot zu über 80% freisetzen. Mit cod werden in etherischer Lösung alle Liganden vom Nickel(0) verdrängt und es entsteht Ni(cod)₂. Da eine gesättigte thf-Lösung von **38c** bis 0°C keine Leitfähigkeit zeigt, kann ein ionischer Aufbau des Komplexes **38c** ausgeschlossen werden.



Schema 13

Diskussion der NMR-Spektren

Die NMR-Spektren der Verbindungen **38a-c** wurden in $[D_8]Toluol$ und $[D_8]THF$ aufgenommen. Die n-Donor-Liganden Ether und thf in den Komplexen **38a** und **38b** werden beim Lösen in $[D_8]THF$ vollständig vom Solvens verdrängt, so daß in $[D_8]THF$ beide Verbindungen identische 1H -NMR-Spektren ergeben. Der tmeda-Ligand in **38c** wird von $[D_8]THF$ in einer Gleichgewichtsreaktion nur teilweise verdrängt. Für diese Lösung findet man deshalb neben den 1H -NMR-Signalen von **38c** auch solche von **38b** (Gl. 29).



Für die Lösung von **38c** in $[D_8]THF$ konnte NMR-spektroskopisch bei $0^\circ C$ kein Austausch der Magnesium und Nickel verbrückenden Methylgruppe mit der am Magnesium endständig gebundenen Methylgruppe beobachtet werden. Im Komplex **38c** liegt offenbar eine feste $Mg-\mu-CH_3-Ni$ -Brückenbindung vor. Ein Austausch der Ethen-Liganden in **38c** mit freiem Ethen ist oberhalb $-30^\circ C$ 1H -NMR-spektroskopisch zu beobachten.

38c liefert in $[D_8]Toluol$ unterhalb $0^\circ C$ für die $Mg-CH_3$ -Gruppen zwei temperaturunabhängige Signale, die einer am Magnesium endständig gebundenen ($\delta_H = -0.89$; $\delta_C = -11.35$, $J_{CH} = 106$ Hz) und einer Magnesium und Nickel verbrückenden Methylgruppe ($\delta_H = 0.49$; $\delta_C = -10.3$, $J_{CH} = 114$ Hz) zugeordnet werden können. Die J_{CH} -Kopplungskonstante der Methylgruppe in $(tmeda)MgMe_2$ beträgt $J_{CH} = 106$ Hz. Damit konnte dem Signal mit der höheren Kopplungskonstante die verbrückende Methylgruppe zugeordnet werden. Für die Ethen-H- und C-Atome werden bei $-80^\circ C$ je zwei Signale ($\delta_H = 2.75, 2.61$; $\delta_C = 47.7, 46.0$) erhalten. Dies entspricht einer eingefrorenen Rotation der Ethen-Liganden um die Bindungsachse zum Nickel ($T_c = -65^\circ C$, 1H -NMR). Unterhalb dieser Temperatur ist eine Verbreiterung bzw. wei-

tere Aufspaltung der Resonanzen zu beobachten, so daß im Protonen-Spektrum bei -95°C drei unterschiedliche Ethen-Protonen-Signale ($\delta_{\text{H}} = 2.80$ (breit, 4H), 2.65 (2H), 2.63 (2H)) vorliegen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Ethen-Resonanzen des thf-Komplexes **38b** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ sind bei -60°C jeweils scharf und auch bei -80°C noch nicht aufgespalten.

Für die Lösung von **38b** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ beobachtet man bei -80°C für die endständig am Magnesium gebundene ($\delta_{\text{H}} = -1.70$; $\delta_{\text{C}} = -14.2$) und die verbrückende Methylgruppe ($\delta_{\text{H}} = -0.16$; $\delta_{\text{C}} = -11.6$) sowie für die Ethen-H- und -C-Atome ($\delta_{\text{H}} = 2.14$; $\delta_{\text{C}} = 47.4$) jeweils eine Resonanz. In $[\text{D}_8]\text{THF}$ gelöstes **38c** liefert bei -30°C die entsprechenden Signale des tmeda-Komplexes; daneben sind Signale vom thf-Solvatkomplex **38b** erkennbar. Bei -110°C wurden im ^{13}C -NMR-Spektrum für das in **38c** gebundene Ethen drei Resonanzen ($\delta_{\text{C}} = 49.3$ (breit, 2C), 43.8 , 42.9) erhalten.

Für die Ethen-Rotation um die Bindungsachse zum Nickel läßt sich aus der Koaleszenztemperatur und dem Frequenzabstand eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^{\ddagger} = 37$ kJ/mol abschätzen, die der des Lithium-methylniccolat(0)-Komplexes $\text{Li}(\mu\text{-CH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**22**)⁵²⁾ entspricht. Im Vergleich zu diesem sind die Ethen-H- und -C-Atome von **38c** um $\Delta\delta_{\text{H}} \approx 0.5$ ppm bzw. $\Delta\delta_{\text{C}} \approx 5$ ppm schwächer abgeschirmt. Die für **38c** gefundene Kopplungskonstante der Magnesium und Nickel verbrückenden Methylgruppe $J_{\text{CH}} = 114$ Hz ist etwas größer als für die Lithium-analoge Verbindung ($J_{\text{CH}} = 112$ Hz). Die NMR-Daten der Verbindungen **38a-c** sind in der Tabelle 10 wiedergegeben.

Tab. 10. 200 MHz ^1H - und 75.5 MHz ^{13}C -NMR-Daten der Lösungen von
 $(\text{Et}_2\text{O})\text{MgCH}_3(\mu\text{-CH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (38a), $(\text{thf})_2\text{MgCH}_3(\mu\text{-CH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (38b)
 und $(\text{tmeda})\text{MgCH}_3(\mu\text{-CH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (38c) in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ und $[\text{D}_8]\text{THF}$.

		C_2H_4	$\text{Mg-}\mu\text{-C}_\alpha\text{-Ni}$	Mg-C_α	Temp.
<u>in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$</u>					
38b	δ_{H}	2.68	0.42	-0.92	-80°C
38c	δ_{H}	2.75, 2.61	0.49	-0.89	-80°C
		2.80 (breit),			-95°C
		2.65, 2.63			
	δ_{C}	47.7, 46.0	-10.3	-11.35	-80°C
	J_{CH} , Hz	154	114	106	
<u>in $[\text{D}_8]\text{THF}$</u>					
38a	δ_{H}	- wie für 38b -			
38b	δ_{H}	2.14	-0.16	-1.70	-80°C
	δ_{C}	47.4	-11.6	-14.2	-80°C
38c	δ_{H}	2.13	-0.12	-1.60	-80°C
	δ_{C}	49.37 (breit),	-10.5	-12.0	-110°C
		43.8, 42.9			
	J_{CH} , Hz	...	114	105	

tmeda-Signale von 38c (-80°C):

$[\text{D}_8]\text{Toluol}$ δ_{H} = 1.70, 1.36 (NCH_3); 1.25, 0.98 (breit, NCH_2).

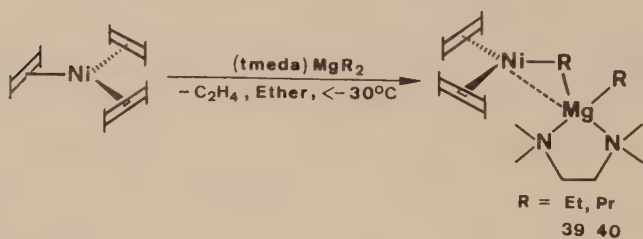
δ_{C} = 55.0 (NCH_2); 46.5, 46.2 (NCH_3).

$[\text{D}_8]\text{THF}$ δ_{H} = 2.50 (NCH_2), 2.27 (NCH_3)

δ_{C} = 56.3 (NCH_2), 47.3 (NCH_3).

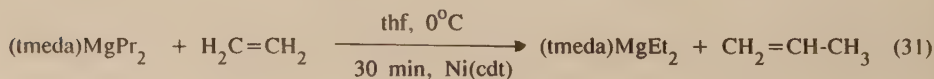
VIII.3. Reaktionen von 20 mit weiteren n-Donor-Magnesiumdiorganylen

Die analoge Umsetzung von Tris(ethen)nickel(0) (20) mit (tmeda)MgEt₂ (33b) bei -30°C und mit (tmeda)MgPr₂ (34) bei -78°C in Ether führt zur Bildung der analysenreinen Komplexe (tmeda)MgEt(μ-Et)Ni(C₂H₄)₂ (39) und (tmeda)MgPr(μ-Pr)Ni(C₂H₄)₂ (40) in über 80%iger Ausbeute (Schema 14).



Schema 14

Die Verbindung 39 zersetzt sich oberhalb von -10°C unter Freisetzung von 3.2 C₂-Einheiten (2.2 Ethan und 1.0 Ethen) pro Nickel. Die Verbindung 40 ist nur bis -30°C stabil. Bei höherer Temperatur entstehen Ethen und Ethan sowie über 80% Propen. Auch aus (tmeda)MgPr₂ werden mit Ethen bei 0°C in Gegenwart von Ni(cdt) innerhalb von 30 min 16% Propen freigesetzt. Die Protonolyse der Reaktionslösung liefert neben Propan eine der entstandenen Menge Propen äquivalente Menge Ethan (Gl. 31). Demnach findet nicht nur für Grignard-Verbindungen (S. 47) sondern auch für Magnesiumdialkyle eine Nickel-katalysierte Olefin/Alkyl-Austauschreaktion (Nickeleffekt) statt.



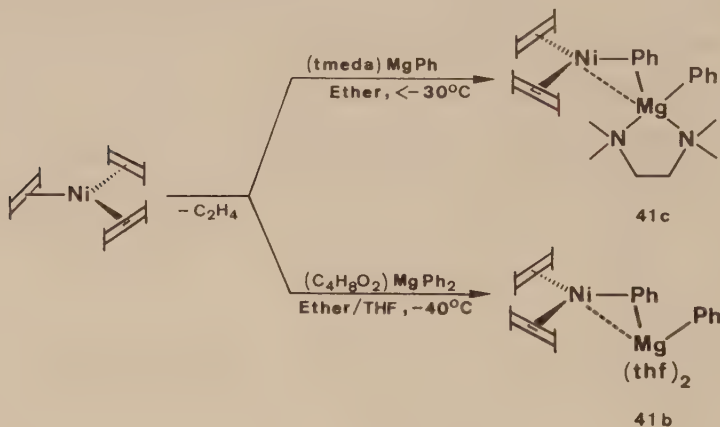
Die Komplexe **39** und **40** zeigen das gleiche Lösungsverhalten wie **38**. Das komplexgebundene Ethen läßt sich mit cot oder P(OPh)_3 mit einer Ausbeute von jeweils über 90% verdrängen. Die Protonolyse mit $\text{BuOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ liefert die Alkane Ethan bzw. Propan ebenfalls mit über 90% Ausbeute.

In den ^1H -NMR-Spektren der beiden Verbindungen in $[\text{D}_8]\text{THF}$ können die Signale der α -Methylen-Protonen und der Ethen-Liganden zugeordnet werden. Die übrigen Alkylprotonen zeigen dagegen sich überlagernde Signale. In den ^{13}C -NMR-Spektren sind alle Resonanzen aufgelöst. Die verbrückenden α -Kohlenstoffe wurden anhand ihrer größeren J_{CH} -Kopplungskonstanten identifiziert. Das Signal des verbrückenden α -Kohlenstoffs erfährt durch die Verlängerung der C-Kette eine Tieffeld-Verschiebung, die beim unverbrückenden α -C-Atom noch stärker ausgeprägt ist. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Ethen-Liganden und der α -C-Atome sind in der Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tab. 11. 200 MHz ^1H - und 75.5 MHz ^{13}C -NMR-Daten von $(\text{tmeda})\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)(\mu\text{-C}_2\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**39**), $(\text{tmeda})\text{Mg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)(\mu\text{-n-C}_3\text{H}_7)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**40**) als Lösungen in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ und $[\text{D}_8]\text{THF}$.

	C_2H_4	$\text{Mg-}\mu\text{-C}_\alpha\text{-Ni}$	Mg-C_α	Temp.
<u>in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$</u>				
39 δ_{H}	2.70, 2.44	0.82	- 0.18	-80°C
δ_{C}	46.1	- 0.29	1.83	-80°C
J_{CH} , Hz	...	113	105	
40 δ_{H}	2.85 (breit)	0.81	- 0.19	-80°C
δ_{C}	46.4	11.9	15.75	-30°C
J_{CH} , Hz	153	113	104	
<u>in $[\text{D}_8]\text{THF}$</u>				
39 δ_{H}	2.33, 1.94	0.74	- 0.68	-80°C
40 δ_{H}	2.30, 1.94	0.69	- 0.60	-80°C

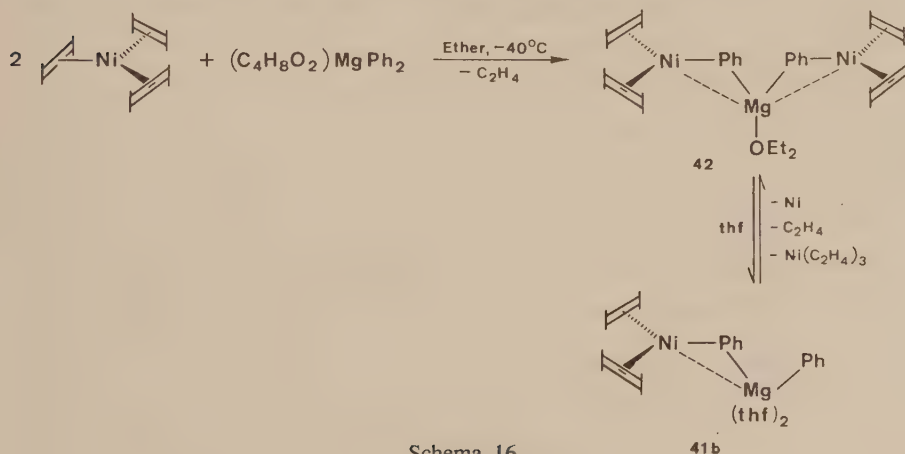
Die Umsetzung von $(C_4H_8O_2)MgPh_2$ (37b) mit $Ni(C_2H_4)_3$ (20) im Verhältnis 1:1 lieferte in Ether unterhalb von $-40^\circ C$ kein einheitliches Produkt. In Ether/thf läßt sich dagegen unter gleichen Bedingungen analysenrein ein $(thf)_2MgPh(\mu-Ph)Ni(C_2H_4)_2$ (41b) in über 70%iger Ausbeute herstellen. Das in Ether wenig lösliche $(tmeda)MgPh_2$ (37a) reagiert mit 20 unter $-40^\circ C$ in Ether in 30%iger Ausbeute zum analysenreinen Komplex $(tmeda)MgPh(\mu-Ph)Ni(C_2H_4)_2$ (41c).



Schema 15

Beide Verbindungen zersetzen sich sowohl als Feststoff als auch in Lösung ab $-40^\circ C$ zunächst unter Rotfärbung und nach kurzer Zeit unter Ausscheiden elementaren Nickels. Ein Komplex konnte aus der roten Lösung nicht isoliert werden. In $[D_8]THF$ sind die endständigen und die verbrückenden Phenylgruppen im 1H -NMR-Spektrum unterscheidbar. Die Protonen der endständigen Phenylgruppe erfahren im Vergleich zur Ausgangsverbindung praktisch keine Verschiebung, während die ortho-Protonen der verbrückenden Phenylgruppe von $\delta_H = 7.42$ nach 7.59 zu tieferem Feld verschoben werden. Die meta- und para-Protonen unterliegen dagegen einem Hochfeldshift von $\delta_H = 6.91$ auf 6.60 bzw. von $\delta_H = 6.82$ auf 6.40. Die Resonanzen der Ethenprotonen werden im Vergleich zum Tris(ethen)nickel von $\delta_H = 3.15$ nach 1.84 verschoben.

$(C_4H_8O_2)MgPh_2$ (**37b**) reagiert mit zwei Moläquivalenten **20** in Ether bei $-78^\circ C$ zu dem Zweikern-Komplex $(Et_2O)Mg[(\mu-Ph)Ni(C_2H_4)_2I_2]$ (**42**). **42** kann in 65%iger Ausbeute analysenrein isoliert werden und ist in Ether und Toluol wenig löslich. In thf zersetzt sich der Komplex unter Bildung von **41b** und einer geringen Menge $Ni(C_2H_4)_3$ (**20**). Die Bildung von **20** ist durch den Zerfall der abgespaltenen Bis(ethen)nickel(0)-Einheit zu elementarem Nickel(0) und freiem Ethen denkbar. Das freie Ethen könnte eine Bis(ethen)nickel(0)-Einheit durch Anlagerung zum Tris(ethen)nickel(0) stabilisieren. Laut 1H -NMR-Spektrum von **42** in $[D_8]THF$ liegt ein 1:1-Gemisch aus zweifachverbrücktem **42** und dem einfachverbrückten **41b** vor. Die Lagen der Signale der Phenyl- und der Ethenprotonen aller drei Phenylkomplexe **41b**, **41c** und **42** sind identisch. Das Spektrum von **42** in $[D_8]Toluol$ zeigt die komplexgebundenen Liganden Ethen und Ether im Intensitätsverhältnis von 4:1. Die Signale der Phenylprotonen werden von denen des Lösungsmittels überlagert. Mit $P(OPh)_3$ konnte das komplexgebundene Ethen in 70%iger Ausbeute freigesetzt werden. Die NMR-Daten der Phenylkomplexe **41b**, **41c** und **42** sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.



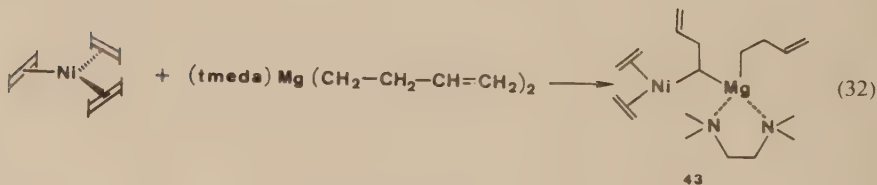
Schema 16

Tab. 12: 200 MHz ^1H -NMR-Daten von $(\text{thf})_2\text{MgPh}(\mu\text{-Ph})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**41b**), $(\text{tmeda})\text{MgPh}(\mu\text{-Ph})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**41c**) und $(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}[(\mu\text{-Ph})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (**42**) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (-80°C):

$\text{Mg-}\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{-Ni}$	7.59 (d), 6.60 (t), 6.40 (t)
$\text{Mg-C}_6\text{H}_5$	7.42 (d), 6.91 (t), 6.82 (t)
C_2H_4	1.84 (s)

VIII.4. Reaktionen von **20** mit Dialkenylmagnesium-Verbindungen

Da die Hydrierung der Dialkenylmagnesium-Verbindung **5** ein Ziel der vorliegenden Arbeit war, wurde geprüft, ob die Magnesiumdialkenyle **35**, **36** und **5** mit **20** Komplexe bilden. Es war denkbar, daß neben dem α -C-Atom auch die Doppelbindung am Nickel komplexiert würde. In den Alkenylresten Allyl, Butenyl und 2-(3-Cyclohexenyl)ethyl liegt ein steigender Abstand zwischen α -C-Atom und der Doppelbindung vor. Nur bei Umsetzung der Butenylverbindung **36** mit **20** in Ether bei -78°C gelang es, einen definierten Komplex **43** zu isolieren (Gl. 34).



Die isolierte Verbindung zersetzt sich bereits oberhalb -70°C unter Rotfärbung. Das ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bzw. $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ zeigt sich überlagernde Signale der Alkylgruppen, die nicht zugeordnet werden können. Die Komplexbildung von **43** erfolgt wahrscheinlich über ein α -C-Atom, da die Resonanzen der olefinischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum zwar aufgrund der tiefen Temperatur (-80°C) stark verbreitert, aber von der Lage her fast unverändert auftreten. Die endständig gebundene $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe ist im ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_8]\text{THF}$ dem Signal bei $\delta_{\text{H}} = -0.77$ zuzuordnen, während das Signal der verbrückten CH_2 -Gruppe unter den breiten Signalen der weiteren Alkylreste liegt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist aufgrund der geringen Löslichkeit in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ kein interpretierbares Spektrum erhalten worden. In $[\text{D}_8]\text{THF}$ wird der tmeda-Ligand teilweise verdrängt, so daß sowohl die tmeda- als auch die thf-Verbindung nebeneinander vorliegen. Eine Zuordnung der Signale der vier sich überlagernden Alkylreste ist nicht möglich. Laut IR-Spektrum ist die Doppelbindung nicht komplexgebunden, da nur die Bande der freien Doppelbindung bei $\nu = 1650\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$) zu erkennen ist.

VIII.5. Kristallstruktur von $(\text{tmeda})\text{MgCH}_3(\mu\text{-CH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**38c**)

Zur weiteren Klärung der Bindungsverhältnisse in diesen Ni-Mg-Komplexen wurde von der thermisch stabilsten Verbindung, dem $(\text{tmeda})\text{MgCH}_3(\mu\text{-CH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**38c**), die Kristallstruktur bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 1 dargestellt. In **38c** liegt eine annähernd planare Bis(ethen)nickel-Einheit vor. Die Ausgleichsebenen $\text{Ni}, \text{C1}, \text{C2}$ und $\text{Ni}, \text{C3}, \text{C4}$ schließen einen Winkel von 7.6° ein. Eine Methylgruppe der Dimethylmagnesium-tmeda-Einheit verbrückt asymmetrisch die beiden Metalle. Der Nickel-C5-Abstand ist mit $2.030(2)\text{ \AA}$ um $0.12\text{ \AA}$ länger als in dem Carbanion-Komplex $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}(\text{CH}_3)^-$ (**21**), bei dem die Methylgruppe mit einem Ni-C-Abstand von $1.91\text{ \AA}$ unverbrückt am Nickel koordiniert ist. Der Mg-C5-Abstand ist mit $2.294(3)\text{ \AA}$ gegenüber dem Mg-C6-Abstand von $2.150\text{ \AA}$ um $0.14\text{ \AA}$ aufgeweitet. Der Mg-C6-Abstand ist

gegenüber dem der Ausgangsverbindung nahezu unverändert. Der Winkel Ni-C5-Mg beträgt $74.1(1)^\circ$ und ist charakteristisch für Dreizentren-Bindungen. Dieser Winkel und der Mg-C5-Abstand sind vergleichbar mit den entsprechenden Werten für polymeres $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ ⁷⁶⁾ (Mg-C 2.24 Å, Mg-C-Mg 75° , C-Mg-C 105°). Die Werte für die Abstände der endständig gebundenen CH_3 -Gruppe und des tmeda-Liganden vom Magnesium (Mg-N 2.252 Å) entsprechen denen der Ausgangsverbindung (tmeda) $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ ⁷⁷⁾ (Mg-C 2.166 Å, Mg-N 2.267 Å, C-Mg-C 130°). Der Winkel C5-Mg-C6 beträgt $112.5(1)^\circ$ und liegt damit zwischen den für polymeres $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ und (tmeda) $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ gefundenen Winkeln.

Der Nickel-Magnesium-Abstand hat mit 2.615(1) Å eine Größenordnung, die eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung nicht ausschließt. Bei Berücksichtigung einer solchen Ni-Mg-Bindung ergibt sich für das Nickelatom eine verzerrt tetraedrische Koordination. Die Ebene, die von den Mittelpunkten der Ethen-Liganden (C1/C2 und C3/C4) und Nickel (C1/C2.Ni.C3/C4) aufgespannt wird, schließt mit der durch die drei Atome Ni.Mg.C5 aufgespannten Ebene einen Winkel von 61.9° ein. Das Magnesiumatom besitzt eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie. In Tabelle 13 und 14 sind die wichtigsten Bindungsabstände und Winkel wiedergegeben.

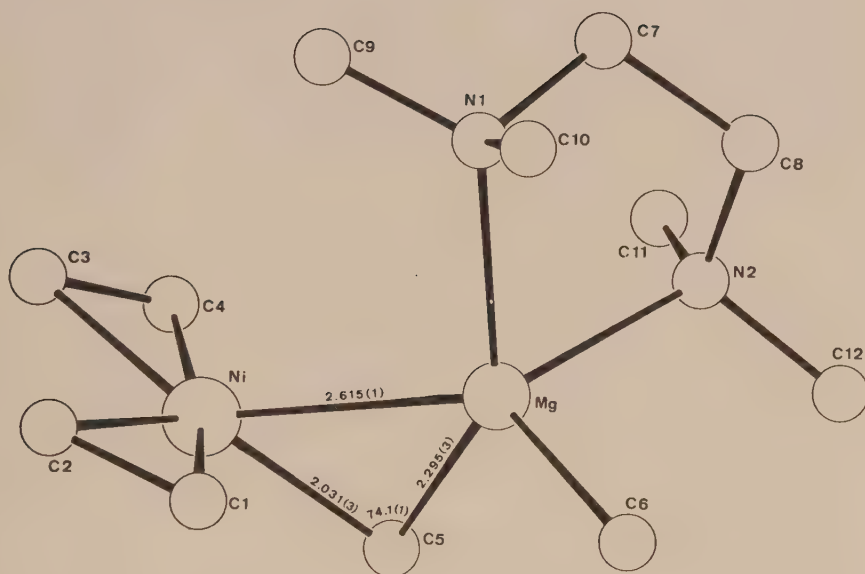


Abb. 1. Molekülstruktur von $(\text{tmeda})\text{MgCH}_3(\mu\text{-CH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**38c**)

Tab. 13: Ausgewählte Bindungsabstände von **38c** in Å; Standardabweichungen in ()

Ni - Mg	2.615(1)	Ni - C1	2.002(3)
Ni - C2	1.977(2)	Ni - C3	2.005(3)
Ni - C4	2.004(3)	Ni - C5	2.031(3)
Mg - N1	2.252(2)	Mg - N2	2.264(2)
Mg - C5	2.294(3)	Mg - C6	2.150(3)
C1 - C2	1.418(4)	C3 - C4	1.396(4)

Tab. 14: Ausgewählte Bindungswinkel von 38c in °; Standardabweichungen in ()

Mg - Ni - C1	71.5(1)	Mg - Ni - C2	107.7(1)
Mg - Ni - C3	139.6(1)	Mg - Ni - C4	114.6(1)
Mg - Ni - C5	57.6(1)	C1 - Ni - C2	41.7(1)
C1 - Ni - C5	99.9(1)	C2 - Ni - C3	87.3(1)
C2 - Ni - C4	128.1(1)	C2 - Ni - C5	138.2(1)
C3 - Ni - C4	40.8(1)	C3 - Ni - C5	130.5(1)
C4 - Ni - C5	91.1(1)	Ni - Mg - N1	97.8(1)
Ni - Mg - N2	120.4(1)	Ni - Mg - C5	48.3(1)
Ni - Mg - C6	132.4(1)	N1 - Mg - N2	81.6(1)
N1 - Mg - C5	138.7(1)	N1 - Mg - C6	108.2(1)
N2 - Mg - C5	95.7(1)	N2 - Mg - C6	102.7(1)
C5 - Mg - C6	112.5(1)	Ni - C5 - Mg	74.1(1)

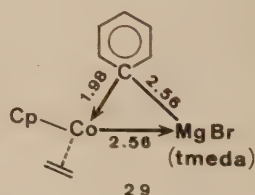
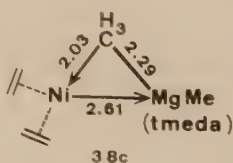
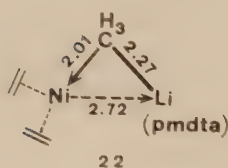
Winkel der Ausgleichsebene Ni,C1,C2 und Ni,C3,C4: 7.6°

Winkel der Ebenen C1/C2,Ni,C3/C4 und Ni,Mg,C5: 61.9°

C1/C2 und C3/C4 = Mittelpunkte der C=C-Bindung

VIII.6. Diskussion der Bindungsverhältnisse

Die in 38c gefundene C-verbrückte Ni-Mg-Einheit kann mit der C-verbrückten Ni-Li-Einheit im (pmdta)Li(μ -CH₃)Ni(C₂H₄)₂ (22)⁵²⁾ und der C-verbrückten Co-Mg-Einheit im (Cp)(C₂H₄)₂Co(μ -Ph)Mg(Br) (tmeda) (29)⁷³⁾ verglichen werden.



Dabei zeigt sich, daß die Abstände der verbrückenden C-Atome zum Nickel- bzw. Kobalt-Atom nahezu gleich sind. Für **22** und **38c** sind auch die Abstände zum Li- bzw. Mg-Atom gleich, während der entsprechende Abstand in **29** deutlich länger ist. Die Metall-Metall-Abstände verringern sich dagegen signifikant von **22** (Ni-Li 2.722 Å) über **38c** (Ni-Mg 2.615 Å) zu **29** (Co-Mg 2.565 Å). Aufgrund der unterschiedlichen Kovalenzradien von Lithium und Magnesium war bei gleichen Bindungsverhältnissen zu erwarten, daß der Abstand Ni-Mg > Ni-Li sein würde. Da jedoch der Ni-Mg-Abstand kürzer ist, liegt eine stärkere Wechselwirkung zwischen Nickel und Magnesium vor als zwischen Lithium und Nickel. Der Ni-Mg-Abstand ist um 0.05 Å länger als der Co-Mg-Abstand im Komplex **29**. Da die Kovalenzradien von Nickel und Kobalt annähernd gleich sind, kann man daher auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen Nickel und Magnesium schließen. Der Metall-Metall-Abstand in **38c** ist von gleicher Größenordnung, wie er im Fe-Mg-Komplex **31** (2.593 Å) gefunden wurde.

Der Vergleich der Abstände legt den Schluß nahe, daß die Wechselwirkung zwischen den Metallatomen beim Lithium-Derivat **22** maßgeblich über das verbrückende C-Atom und im Kobalt-Komplex **29** über eine direkte Co-Mg-Bindung erfolgt, während **38c** diesbezüglich eine Mittelstellung einnimmt.

Die Ausbildung einer Übergangsmetall-Hauptgruppenmetall-Wechselwirkung nimmt danach beim Nickel(0) mit d^{10} -Elektronenkonfiguration vom Lithium zum Magnesium zu. Die Bindungsverhältnisse in **38c** sind so zu interpretieren, daß die Bis(ethen)nickel(0)-Einheit einerseits als Lewis-Säure für den carbanionischen α -Kohlenstoff wirkt und andererseits als Lewis-Base die aufgenommene Ladung auf das elektropositivere Magnesium überträgt. Ähnliche Donor-Acceptor-Bindungen treten in den erwähnten Molybdän- (**28**), Kobalt- (**29**), (**30**), Eisen- (**31**) und Rhodium- (**26**) Komplexen auf.

VIII.7. Diskussion der Ergebnisse

Magnesiumdialkyle gehen analog den Lithiumalkylen und Aluminiumtrialkylen eine Nickel-katalysierte Olefin/Alkyl-Austauschreaktion (Nickeleffekt) ein. Die synthetisierten Komplexe $(n\text{-Donor})\text{MgR}(\mu\text{-R})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**38-41**) können wie die analogen Lithium-Komplexe **22-25** als Modellkomplexe für die postulierten Zwischenstufen im zentralen Reaktionsschritt des Nickeleffektes angenommen werden, da sie die hierfür angenommenen Strukturmerkmale und ein ähnliches Reaktionsverhalten aufweisen.

Die Ni(0)-Hauptgruppenmetall-Wechselwirkung ist für Magnesium stärker als für Lithium. Eine unverbrückte Übergangsmetall-Al-Bindung wurde im Rh-Al-Komplex **26** durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. Beide Befunde deuten daraufhin, daß auch für die Wechselwirkung von Nickel(0) mit Aluminiumtrialkylen beim Nickel-Effekt ein Metall-Metall-Bindungskontakt in Betracht gezogen werden kann. Da aber die Al-C-Bindung geringer polarisiert ist als die Mg-C-Bindung und dadurch das α -C-Atom weniger basisch ist, sind Komplexe aus einer Bis(ethen)nickel(0)-Einheit und einem Aluminiumtrialkyl offenbar nur wenig stabil und bisher nicht isoliert worden.

Felkin³⁴⁾ und Corriu⁷⁰⁾ nahmen die Bildung einer unverbrückten Ni-Mg-Bindung im Reaktionsablauf der Nickel-katalysierten Cross-Kupplung und Olefin/Alkyl-Austauschreaktion an. Es erscheint nach den vorliegenden Ergebnissen jedoch wahrscheinlicher, daß die Austauschreaktion nach dem gleichen Mechanismus verläuft, wie er für den Nickel-Effekt bei Aluminium angenommen wird, d.h. über eine Zwischenstufe mit dem Strukturelement einer C-Brücke zwischen den Metallen. Dieses Strukturelement wird auch bei der Nickel-induzierten Zersetzung von Magnesiumdiorganylen diskutiert. In Schema 8 wird als erster Reaktionsschritt der Zersetzung die Bildung einer solchen Drei-Zentren-Bindung angenommen, wodurch ein β -H-Atom in die Koordinationssphäre des Nickelatoms gelangt. Die Komplexe **38-41** können somit auch als Beleg für den ersten

Reaktionsschritt der Zersetzung von Magnesiumdialkylen durch Nickel(0)-Reagenzien betrachtet werden.

IX. (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)dimethylnickel(II) (14)

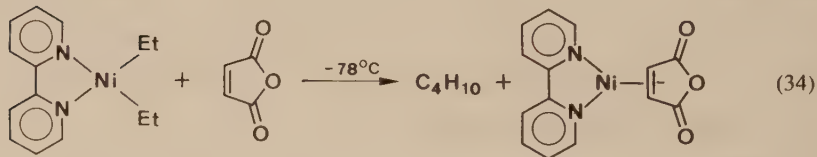
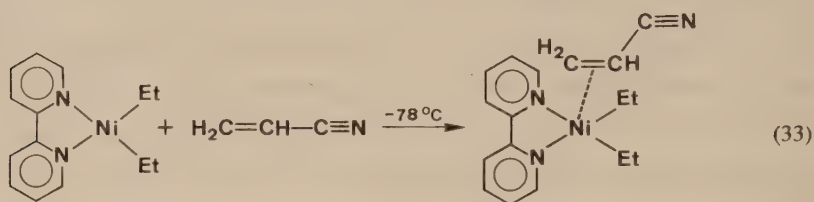
Die Synthese von $(\text{tmeda})\text{MgMe}(\mu\text{-Me})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (38c) führte zu der Überlegung, ob auch eine hierzu analoge aluminiumhaltige Verbindung herstellbar wäre. Ein $(\text{tmeda})\text{AlMe}_3$ ist nicht bekannt. Stattdessen entsteht bei der Umsetzung von AlMe_3 mit tmeda in Pentan $\text{tmeda}(\text{AlMe}_3)_2$ (44)⁷⁸⁾ als feiner farbloser Niederschlag in 75%iger Ausbeute. Die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit 44 lieferte aber kein isolierbares Produkt. Auch die Reaktion von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ mit 44 in Gegenwart von tmeda führte nicht zu einem Bimetall-Komplex sondern zu $(\text{tmeda})\text{NiMe}_2$ (14). Bevor auf diese Verbindung näher eingegangen wird, werden einige bekannte Nickeldialkyl-Komplexe und ihre Reaktionen vorgestellt.

IX.1. Bekannte Ligand-NiR₂-Komplexe

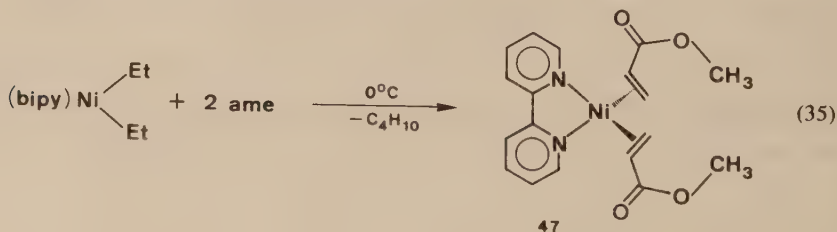
Das $\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ -Fragment, das sich ohne stabilisierende Liganden bereits bei -130°C zersetzt, konnte erstmals von G. Wilke und G. Hermann⁷⁹⁾ durch $\text{P}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-o-C}_6\text{H}_5)_3$ stabilisiert werden. 2,2'-Bipyridin und PMe_3 bilden ebenfalls stabile $\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ -Komplexe. Die thermische Stabilität des $(\text{bipy})\text{NiMe}_2$ (45)⁷⁹⁾ (Zers. 165°C) ist deutlich höher als die von $\text{trans}(\text{PMe}_3)_2\text{NiMe}_2$ (46)⁸⁰⁾ (Zers. 60°C). Der zu 14 analoge Platin-Komplex $(\text{tmeda})\text{PtMe}_2$ ⁸¹⁾ (Zers. 145°C) ist an der Luft beständig.

A. Yamamoto⁸²⁾ synthetisierte $(\text{bipy})\text{NiR}_2$ -Komplexe mit Ethyl, Propyl und n-Butyl als Alkylreste und untersuchte die thermische Stabilität und die Reaktion dieser Komplexe

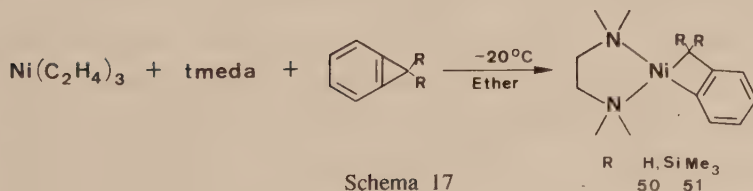
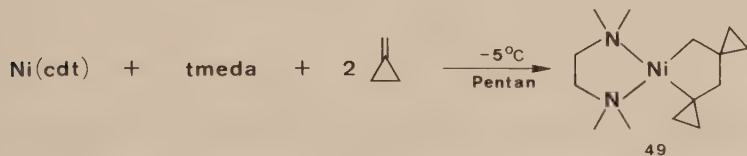
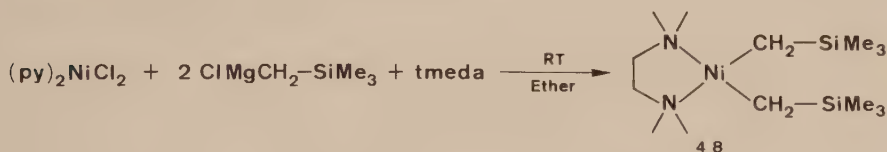
mit elektronenarmen Olefinen. Die thermische Stabilität nimmt mit zunehmender Alkylkettenlänge ab. Bei der Umsetzung mit elektronenarmen Olefinen gelang für Acrylnitril bei -78°C eine π -Komplexierung an die fünfte Koordinationsstelle des Nickels. Maleinsäureanhydrid (msa) initiiert bei dieser Temperatur die reduktive Eliminierung der beiden Ethylreste des $(\text{bipy})\text{NiEt}_2$ unter Bildung von $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{msa})$. Mit anderen elektronenarmen Olefinen wie Acrylnitril, Acrylsäuremethylester (ame) oder Methylvinylketon (mvk) fand die reduktive Eliminierung der Alkylreste bei höherer Temperatur statt mit Bildung von Komplexen des Typs $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{olefin})_n$ ($n = 1, 2$).



P. Binger⁸³⁾ nutzte die reduktive Eliminierung, um mit ame aus Bipyridylnickelacyclopentan Cyclobutan abzuspalten. Dabei erhielt er $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{ame})_2$ (47), das röntgenographisch⁸⁴⁾ untersucht wurde. Das Nickel ist tetraedrisch koordiniert, und die beiden Ester-Liganden sind über die olefinischen Doppelbindungen komplexiert.



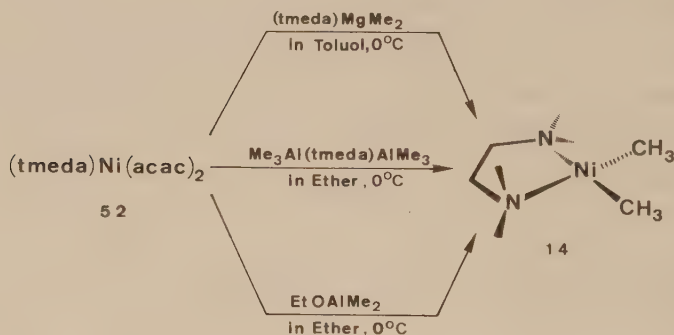
Im Unterschied zu den π -Acceptor-Liganden Phosphan und bipy sind für den Donor-Ligand tmeda keine Nickeldialkyl-Komplexe mit β -H-Atomen bekannt. (tmeda)NiR₂-Komplexe ohne β -H-Atom wurden erst in den letzten Jahren synthetisiert. Als ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse erhielt E. Carmona⁸⁵⁾ aus (py)₂NiCl₂ und ClMgCH₂SiMe₃ und anschließender Verdrängung der Pyridin-Liganden mit tmeda das (tmeda)Ni(CH₂SiMe₃)₂ (**48**). Durch oxidative Addition gespannter Ringolefine an Nickel(0)-Komplexe in Gegenwart von tmeda erreichten P. Binger und R. Milczarek⁸⁶⁾ sowie G. Wilke und H. Schwager⁸⁷⁾ die Synthese von Nickelacyclopentan- bzw. Nickelabenzocyclobuten-Komplexen mit tmeda als zusätzlichem Liganden. Der tmeda-Nickelacyclopentan-Komplex **49**⁸⁶⁾ wurde aus Ni(cdt) und exo-Methylencyclopropan in Pentan in Gegenwart von tmeda in 95%iger Ausbeute hergestellt. Aus Ni(C₂H₄)₃, tmeda und Benzocyclopropen bzw. Bis(trimethylsilyl)benzocyclopropen entstehen in Ether die tmeda-Nickelabenzocyclobuten-Komplexe **50** und **51**⁸⁷⁾. Die Kristallstruktur von **51** zeigt eine nahezu quadratisch-planare Anordnung der das Nickel umgebenden N- bzw. C-Atome (Ni-N 2.052 Å).



Schema 17

IX.2. (tmeda)NiMe₂ (14)

Suspendiert man Ni(acac)₂ in Ether und setzt tmeda zu, so entsteht eine klare blaue Lösung von (tmeda)Ni(acac)₂ (52)^{88,89}. Die Reaktion von 52 mit tmeda(AlMe₃)₂ in Ether setzt bei -10°C ein und liefert (tmeda)NiMe₂ (14) in 50%iger Ausbeute in feinen gelben Kristallen. Aus (tmeda)MgMe₂ und (tmeda)Ni(acac)₂ in Toluol entsteht 14 in über 80%iger Ausbeute. Als drittes Alkylierungsreagenz wurde EtOAlMe₂ eingesetzt, das 14 in 50%iger Ausbeute liefert. Eine Synthese von 14 mit LiMe oder MeMgBr gelang nicht.

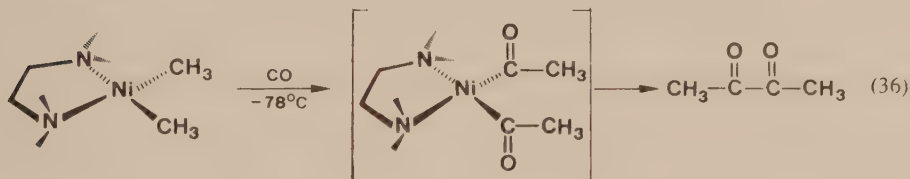


Schema 18

Die diamagnetische und daher quadratisch planare Nickel(II)-Verbindung 14 liefert bei Raumtemp. in [D₈]THF in den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren jeweils drei Signale: δ_H = 2.30 (NCH₃), 2.29 (NCH₂), -1.32 (NiCH₃); δ_C = 59.5 (NCH₂), 47.4 (NCH₃), -13.6 (NiCH₃, J_{CH} = 120 Hz). Laut ¹H-NMR-Spektrum ist bei -80°C der Konformationswechsel des Ni-tmeda-Fünfrings ausgefroren, so daß die Signale des tmeda paarweise auftreten.

Die Protolyse von **14** mit Ethanol liefert 75% der Methylgruppen als Methan. **14** zerfällt sich oberhalb von 79°C unter Freisetzung von 50% der Methylgruppen als Methan und Ethan im Verhältnis 4:1. Die formal zurückbleibende CH₂-Gruppe konnte ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Auch chemisch ließ sich keine carbenoide CH₂-Gruppe nachweisen, da sich bei der thermischen Zersetzung von **14** in Gegenwart von Cyclohexen kein Norcaran bildete.

Die Umsetzung von **14** mit CO bei Raumtemp. in thf lieferte bei einer Aufnahme von 3.8 CO/Ni in über 95%iger Ausbeute Ethan und Ni(CO)₄, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Führt man die Reaktion bei -78°C durch, so werden 5 CO/Ni aufgenommen. In der Reaktionslösung konnten bis zu 25% Butadien nachgewiesen werden. Dies deutet auf die Bildung eines Diacyl-Komplexes hin, der durch reduktive Eliminierung der beiden Acylreste zerfällt. Der Einschub von CO in die Ni-C-Bindungen von (bipy)NiMe₂ (**45**) führte zur Bildung von Aceton und Butadien⁹⁰). Nach H. Klein⁹¹) entsteht aus (PMe₃)₂Ni(Me)(Br) und CO ein isolierbarer Nickelacylkomplex (PMe₃)₂NiBr(COCH₃).



(tmeda)NiMe₂ (**14**) reagiert mit cot bei Raumtemp. ebenfalls unter reduktiver Eliminierung der Methylgruppen als Ethan (95%). Mit cod bildet **14** nach reduktiver Eliminierung der Methylgruppen und Verdrängung des tmeda Ni(cod)₂. Die Abstraktion eines Protons einer Methylgruppe **14** mit den starken Basen MeLi, BuLi und KO^tBu konnte nicht erzielt werden. **14** liefert mit einem Moläquivalent PMe₃ kein 1:1 Addukt. Setzt man dagegen zwei oder drei Moläquivalente PMe₃ ein, so erhält man ein Produkt-

gemisch aus $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ und weiteren, nicht identifizierten Komponenten.

14 reagiert nicht mit Ethen unter Normaldruck im Temperaturbereich von -78°C bis Raumtemp. Aus den Reaktionslösungen kristallisiert die Ausgangsverbindung wieder aus. Mit Ethin unter Normaldruck setzt eine Reaktion bei -10°C ein und führt zur reduktiven Eliminierung von Ethan in 65%iger Ausbeute. Das eingesetzte Ethin wird in 30%iger Ausbeute zu Benzol trimerisiert. Ein Ethin-haltiger Nickel-Komplex konnte bei 0°C nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Eine Reaktion von **14** mit $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**20**) ist bis 0°C nicht zu beobachten; **14** kristallisiert beim Abkühlen unverändert aus. Die Basizität der Methylgruppen in **14** ist offenbar geringer als im $(\text{tmeda})\text{MgMe}_2$, so daß ein zu $(\text{tmeda})(\text{Me})\text{Mg}(\mu\text{-Me})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**38c**) analoger Nickel(II)($\mu\text{-Me}$)-Nickel(0)-Komplex nicht gebildet wird.

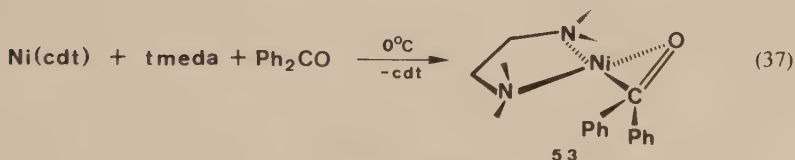
P. Misbach⁹²⁾ und H. Schenkluhn⁷¹⁾ erhielten als Additionsprodukte von bipy- bzw. η^3 -Allyl-Nickel(II)-Verbindungen und Hauptgruppenmetallalkylen $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CH}_3)(\mu\text{-CH}_3)_2\text{-Al}(\text{CH}_3)_2$ bzw. $(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Ni}(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-Cl})\text{Mg}(\text{CH}_3)(\text{Et}_2\text{O})$ (**27**). Daher wurde geprüft, ob analoge Komplexe von **14** mit AlMe_3 oder MgMe_2 zu erhalten sind. $(\text{tmeda})\text{NiMe}_2$ (**14**) reagiert mit MgMe_2 in Ether oder in Gegenwart von tmeda bis Raumtemp. nicht, und aus der abgekühlten Reaktionslösung kristallisiert **14** wieder aus. Das gleiche Reaktionsverhalten zeigt sich bei der Umsetzung von **14** mit AlMe_3 in Ether; auch hier konnte keine Additionsverbindung nachgewiesen werden.

X. Reaktionen von (tmeda)NiMe₂ (14) mit elektronenarmen Olefinen

Auf welche Weise (tmeda)NiMe₂ mit elektronenarmen Olefinen reagiert, sollten Umsetzungen mit Tetracyanoethen (tce), Tetrafluorethen (tfe), Acrylsäuremethylester (ame) und Methylvinylketon (mvk) zeigen. Neben der möglichen Addition der π -Systeme an Nickel(II) könnte eine Insertion der Moleküle in die Ni-CH₃-Bindungen oder auch eine reduktive Eliminierung der Methylgruppen unter Bildung von (tmeda)Ni(olefin)_n (n = 1, 2) erfolgen.

X.1. Bekannte (tmeda)Ni(π -Ligand)-Komplexe

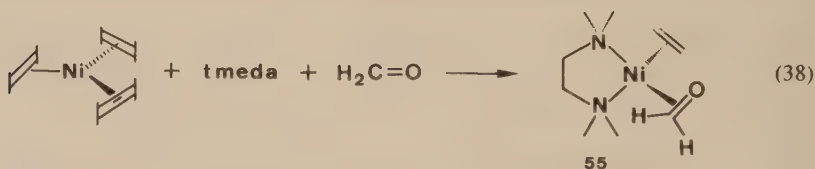
Die Verbindungsklasse der (tmeda)Ni(π -Ligand)-Komplexe fanden 1978 K. Jonas und K. Blum⁹³⁾ bei der Umsetzung von Ni(cdt) oder Ni(cod)₂ mit verschiedenen elektronenarmen Olefinen und Heteroolefinen wie cis- und trans-Stilben, Fumarsäurediethylester, Maleinsäureanhydrid, Azobenzol und Benzophenon, die alle starke π -Acceptoren darstellen. Von dem Benzophenon-Komplex **53** liegt eine Kristallstrukturanalyse⁹⁴⁾ vor.



Nach dem HSAB-Prinzip von Pearson⁹⁵⁾ bildet Nickel(0) als "weiche" Säure bevorzugt Komplexe mit "weichen" Basen, d.h. mit Liganden mit π -Acceptor-Eigenschaften. Da tmeda eine "harte" Base ist, kann ein (tmeda)Ni(0)-Fragment nur durch gleichzeitige

Anwesenheit von Liganden mit π -Acceptor-Eigenschaften stabilisiert werden. Nach den Untersuchungen von K. Jonas und K. Blum nimmt die Stabilität der (tmeda)Ni-(π -Ligand)-Komplexe mit abnehmender Acceptor-Fähigkeit des π -Liganden ab.

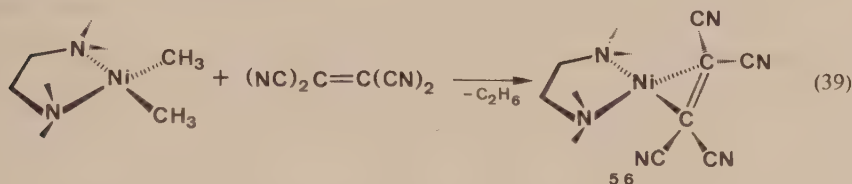
K. Pörschke und W. Schröder^{96,97)} stellten auf analogem Wege aus $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$, tmeda und Butadien sowie Ethen zusammen mit Formaldehyd die Komplexe $\{(\text{tmeda})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)\}$ (**54**) und $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (**55**) her. Der isolierbare und bis -40°C stabile Zweikern-Komplex **54** zerfällt in Lösung nach eingehenden NMR-Untersuchungen in den Einkern-Komplex $(\text{tmeda})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)_2$ und Nebenkompontenten. Für **55** erwies die Kristallstrukturanalyse eine pseudo-tetraedrische Koordinationsgeometrie am Nickel. Die Komplexe **54** und **55** zeigen, daß das (tmeda)Ni(0)-Fragment auch durch zwei π -Systeme stabilisiert werden kann. Die geringeren Acceptor-Eigenschaften von Butadien bzw. Ethen zusammen mit Formaldehyd im Vergleich zu den von K. Blum eingesetzten π -Acceptor-Liganden reichen demnach aus, daß Nickel(0) "harte" Eigenschaften annimmt und mit dem "harten" Donor tmeda Addukte bildet, die allerdings thermolabil sind.



X.2. Synthese von (tmeda)Ni(tetracyanoethen) (**56**)

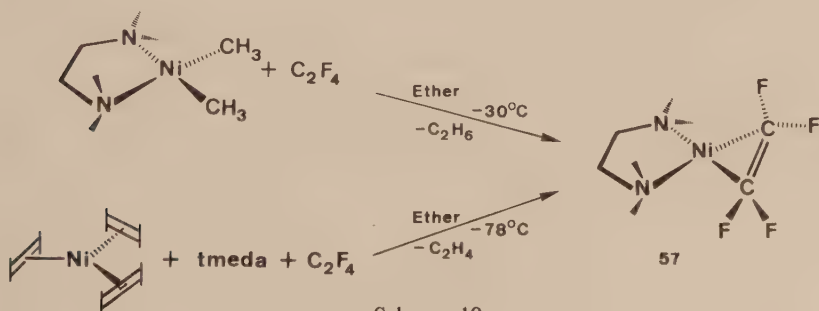
Setzt man der etherischen Lösung von $(\text{tmeda})\text{NiMe}_2$ (**14**) Tetracyanoethen (tce) zu, so fällt bei -30°C sofort schwerlösliches $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{tce})$ (**56**) analysenrein aus. Die Methylgruppen werden zu 80% reaktiv unter Bildung von Ethan abgespalten. Aufgrund der

Schwerlöslichkeit wurde **56** NMR-spektroskopisch nicht untersucht. Im IR-Spektrum liegen die Banden der $C\equiv N$ -Bindung bei 2210 und 2190 cm^{-1} . Gegenüber der Ramanschwingung des freien tce (2250 und 2240 cm^{-1}) sind sie um ca. 40 Wellenzahlen langwellig verschoben. Die gleiche Verschiebung der $C\equiv N$ -Schwingung wurde beim $(bipy)Ni(tce)^{82)}$ gefunden. Ein Addukt von **14** mit tce konnte nicht nachgewiesen werden.



X.3.1. Synthese von $(tmeda)Ni(\text{tetrafluorethen})$ (**57**)

Leitet man in die etherische Lösung von $(tmeda)NiMe_2$ (**14**) bei -78°C Tetrafluorethen (tfe) ein, so bildet sich beim Erwärmen auf Raumtemp. unter reduktiver Eliminierung der beiden Methylgruppen $(tmeda)Ni(tfe)$ (**57**) in langen gelben Nadeln. Das entstandene Ethan wurde in 80% Ausbeute nachgewiesen und der Komplex in 65%iger Ausbeute isoliert. Der Komplex $(tmeda)Ni(tfe)$ (**57**) ist auch aus Nickel(0), tmeda und tfe herstellbar⁹⁸⁾. So reagiert $Ni(C_2H_4)_3$ mit tfe in Gegenwart von tmeda bereits bei -78°C zu $(tmeda)Ni(tfe)$ in nahezu quantitativer Ausbeute.

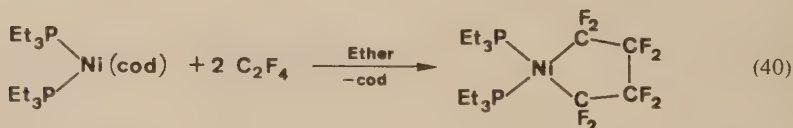


Schema 19

Die Verbindung ist bis 109°C stabil und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur unter Abscheidung von elementarem Nickel. Eine Reaktion von **57** in thf mit weiterem tfe wird innerhalb von 24 h bei Raumtemp. nicht beobachtet. Im IR-Spektrum von **57** ist neben den Banden des tmeda-Liganden die Bande der komplexierten Doppelbindung des tfe ($\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (C=C)) eindeutig zuzuordnen; sie ist gegenüber der Ramanschwingung im freien tfe ($\nu = 1870 \text{ cm}^{-1}$ (C=C)) um 220 Wellenzahlen langwellig verschoben. Die weitere spektroskopische Charakterisierung erfolgte mit dem ^1H -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{H}} = 2.69$ (NCH₃), 2.35 (NCH₂)) und ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{C}} = 58.78$ (NCH₂), 48.62 (NCH₃), 109 (m, $^1J_{\text{FC}} = 350 \text{ Hz}$, C₂F₄). Im Massenspektrum sind die Zerfallsprodukte (tmeda)Ni ($m/z = 174$) und tfe ($m/z = 100$) nachweisbar. Die Kristallstruktur von **57** wird im nächsten Abschnitt behandelt. Zuvor werden andere Nickel-Tetrafluorethen-Komplexe vorgestellt.

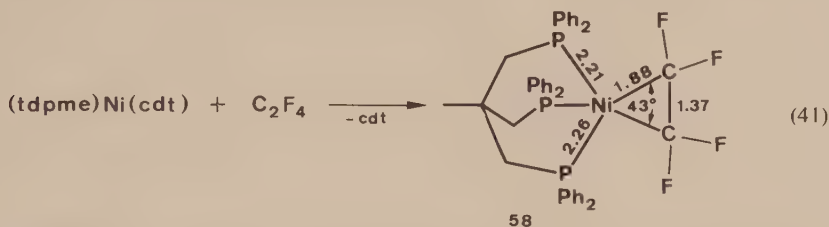
X.3.2. Bekannte Nickel-Tetrafluorethen-Komplexe

Anfang der siebziger Jahre ist eine Reihe von Nickel(0)-Komplexen mit C₂F₄ umgesetzt worden. F.G.A. Stone⁹⁹⁾ zeigte, daß die Umsetzung von Bis(phosphan)nickel(0)-Komplexen mit C₂F₄ nicht zu isolierbaren C₂F₄-Komplexen führt. Es wird vielmehr ein zweites Molekül tfe insertiert, und es entsteht hierbei ein Octafluoronickelacyclopentan.



Aus $\text{Ni}(\text{cdt})$ und tfe bildet sich bei -78°C der Additionskomplex $(\text{cdt})\text{Ni}(\text{tfe})^{100)}$, in dem das tfe π -gebunden ist. Oberhalb von -78°C addiert sich der C_2F_4 -Ligand nach vorläufigen Befunden an den cdt -Ring¹⁰¹⁾.

Durch die Verwendung des sperrigen dreizähligen Phosphan-Liganden 1,1,1-Tris(di-phenylphosphinomethyl)ethan (tdpme) erreichte F.G.A. Stone¹⁰²⁾ die π -Komplexierung des tfe an Nickel(0) zum thermisch stabilen $(\text{tdpme})\text{Ni}(\text{tfe})$ (**58**). Die Kristallstrukturanalyse¹⁰³⁾ dieses Komplexes zeigt ein tetraedrisch koordiniertes Nickel mit π -gebundenen tfe -Liganden (Ni-C 1.88(2), 1.84(2) Å)



P. Binger¹⁰⁴⁾ erhielt kürzlich durch Umsetzung von $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{cod})$ mit tfe bei Raumtemp. den C_2F_4 -Komplex $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{tfe})$, der nicht mit tfe weiterreagiert.



X.3.3. Kristallstruktur von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{tfe})$ (**57**)

Die für $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{tfe})$ (**55**) gefundene Kristallstruktur ist in Abbildung 2 wiedergegeben. In der Tabelle 15 und Tabelle 16 sind ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel aufgelistet.

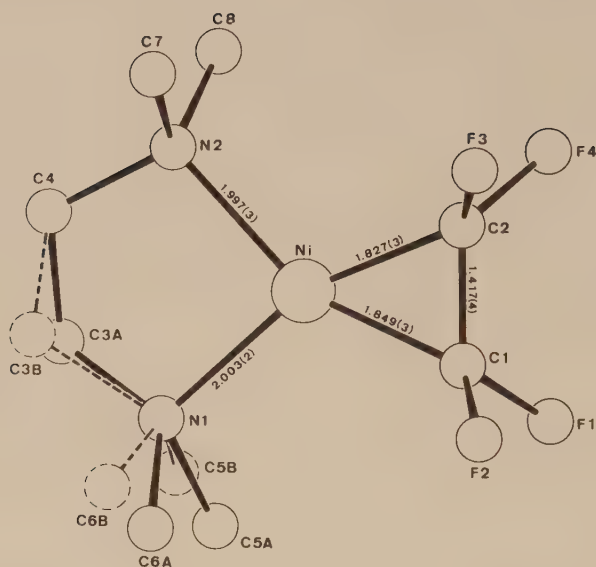


Abb. 2: Kristallstruktur von (tmeda)Ni(tfe) (57)

Tab. 15: Ausgewählte Bindungsabstände in (tmeda)Ni(tfe) (57) in Å, Standardabweichungen in ()

Ni - N1	2.003(2)	C1 - F1	1.397(3)
Ni - N2	1.997(3)	C1 - F2	1.375(3)
Ni - C1	1.849(3)	C2 - F3	1.391(3)
Ni - C2	1.827(3)	C2 - F4	1.386(3)

Tab. 16: Ausgewählte Winkel von **57** in $^{\circ}$, Standardabweichung in ()

C2 - Ni - C1	45.3(1)	Ni,C1,C2/ Ni,N1,N2 = 2.4
C2 - Ni - N2	111.3(1)	C1,C2 / C1,F1,F2 = 50.0
C2 - Ni - N1	160.8(1)	C1,C2 / C2,F3,F4 = 50.7
C1 - Ni - N2	156.6(1)	
C1 - Ni - N1	115.5(1)	
N1 - Ni - N2	87.8(1)	
F1 - C1 - Ni	123.4(1)	
F4 - C2 - Ni	123.5(1)	
F3 - C2 - Ni	121.4(1)	

In **57** ist das Nickelatom von den N-Atomen und den C-Atomen quadratisch-planar koordiniert mit einem Winkel zwischen den Ebenen N1,Ni,N2 und C1,Ni,C2 von 2.4° . Da der Nickela-Fünfring gefaltet ist, liegen im Kristall zwei stereoisomere Verbindungen im Verhältnis 1:1 vor. Die Ni-N-Abstände von etwa 2.0 Å entsprechen den für (tmeda)Ni(Benzophenon)⁹⁴⁾ (**53**) ermittelten Werten (2.017 und 1.976 Å). Die Abstände sind kürzer als im (tmeda)Nickelabenzocyclobuten-Komplex (**51**)⁸⁷⁾ (2.04 und 2.05 Å), in dem Nickel(II) vorliegt.

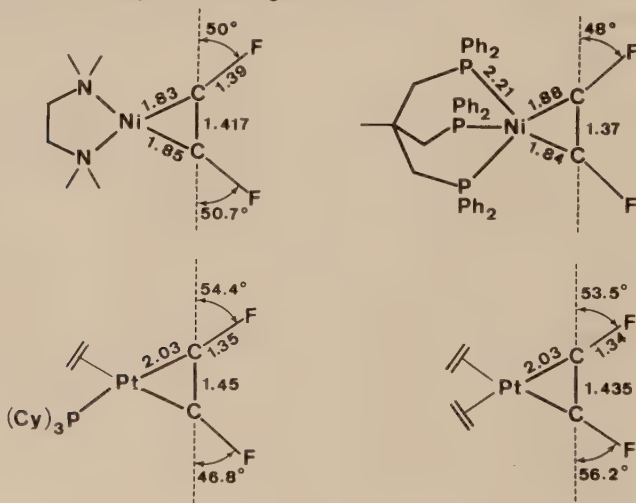
Die Ni-C-Abstände sind mit 1.849 und 1.827 Å wenig kürzer als in dem tetraedrisch aufgebauten Nickel(tfe)-Komplex **58**¹⁰³⁾ (1.88(2) und 1.84(2) Å) und deutlich kürzer als die Pt-C-Bindungen in (C₂H₄)₂Pt(tfe)¹⁰⁵⁾ und [C₆H₁₁]₃P]Pt(C₂H₄)(tfe)¹⁰⁶⁾ (2.02 Å) und die Rh(I)-C-Bindungen in (Cp)Rh(C₂H₄)(C₂F₄)¹⁰⁷⁾ und (acac)Rh(C₂H₄)(C₂F₄)¹⁰⁸⁾ (2.05 Å).

Die Doppelbindung des tfe ist von 1.319 Å im freien tfe¹⁰⁹⁾ durch die Komplexbildung auf 1.417 Å aufgeweitet worden. Der C-C-Abstand liegt damit genau zwischen der Länge der Einfachbindung im Perfluorethan¹¹⁰⁾ (1.5 Å) und der Doppelbindung im freien C₂F₄ und entspricht dem in den Rh(I)-Komplexen (1.40 Å). Im tetraedrischen

Nickel(tfe)-Komplex **58** erfolgt geringere Aufweitung der C=C-Bindung (1.37 Å), während in den oben genannten Pt(tfe)-Komplexen eine stärkere Aufweitung (1.45 bzw. 1.435 Å) vorliegt. Die C-F-Bindungen sind von 1.311 Å¹⁰⁹⁾ im freien C₂F₄ aufgrund der Komplexierung auf im Durchschnitt 1.39 Å aufgeweitet worden.

Die Fluoratome sind aus ihrer ursprünglichen Ebene der sp²-Kohlenstoffe um 50° abgewinkelt. Dies bedeutet, daß eine teilweise Umhybridisierung der C-Atome in Richtung sp³ stattgefunden hat. Dieser Winkel errechnet sich aus dem Schnittwinkel des Vektors C1-C2 mit der Ebene, den die Fluoratome mit dem zugehörigen C-Atom aufspannen. Entsprechende Berechnungen¹¹¹⁾ für die Pt- und Rh-Komplexe ergaben eine ähnlich große Abwinkelung der Fluoratome.

Der Vergleich der Bindungsverhältnisse im trigonal-planaren **57** mit dem tetraedrischen Nickel-Komplex **58** zeigt, daß in **57** die Ni-C-Abstände kürzer sind und die C=C-Bindung stärker aufgeweitet ist. Hieraus ist auf eine stärkere Rückbindung vom Nickel in die π*-Orbitale des Olefins zu schließen. Dies kann sowohl auf die unterschiedliche Koordinationsgeometrie am Nickel (trigonal-planar gegenüber tetraedrisch) als auch auf die reinen Donor-Eigenschaften des tmeda im Vergleich zu den Acceptor-Eigenschaften des Phosphans zurückgeführt werden.



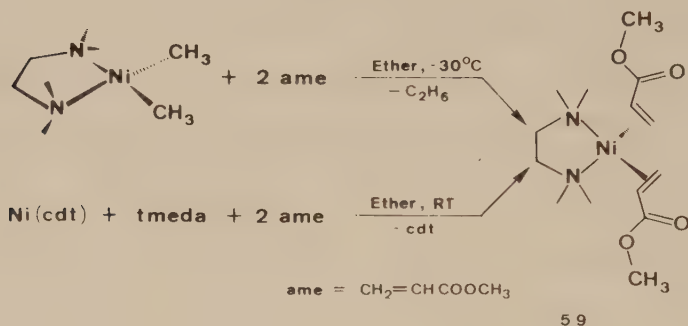
X.4. (tmeda)Ni-bis(acrylsäuremethylester) (59) und (tmeda)Ni-bis(methylvinylketon) (60)

A. Yamamoto erhielt durch Umsetzung von (bipy)NiR₂-Komplexen mit Acrylsäuremethylester (ame) und Methylvinylketon (mvk) unter reduktiver Eliminierung der Alkylreste erstmals (bipy)Ni(ame)₂ und (bipy)Ni(mvk)₂⁸²⁾. Für (bipy)Ni(ame)₂ ergab die Kristallstrukturanalyse eine pseudo-tetraedrische Koordination des Nickelatoms⁸³⁾. P. Binger stellte aus Ni(cod)₂, PMe₃ und Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) sowie ame und mvk die Komplexe (PMe₃)₂Ni(ame)₂, (dmpe)Ni(ame)₂, (PMe₃)₂Ni(mvk)₂ und (dmpe)Ni(mvk)₂ her¹¹²⁾. In diesen Verbindungen sind ame und mvk nur über die olefinische Doppelbindung an das Nickelatom gebunden. Nach P.W. Jolly und W. Salz führt die Umsetzung von Ni(cdt) mit ame ohne weitere Liganden zu Ni(ame)₂, in dem laut IR-Spektrum neben der olefinischen Doppelbindung auch die Carbonylgruppe ($\nu = 1565 \text{ cm}^{-1}$) an Nickel koordiniert ist¹¹³⁾. Während von den genannten Komplexen keine katalytische Aktivität bezüglich einer Oligomerisation des ame bzw. mvk ausgeht, wird nach Untersuchungen von G. Wilke und K. Sperling durch Allylnickel(II)halogenide in Gegenwart von Lewis-Säuren eine katalytische Dimerisierung von ame in hohen Umsatzzahlen bewirkt¹¹⁴⁾.

X.4.1. (tmeda)Ni(ame)₂

(tmeda)Ni(CH₃)₂ (14) reagiert mit Acrylsäuremethylester (ame) bei -30°C unter Abspaltung von Ethan (90%) zu (tmeda)Ni(ame)₂ (59) in 90%iger Ausbeute. Die Verbindung ist auch aus Ni(cdt), tmeda und ame in 65%iger Ausbeute herstellbar (Schema 20). 59 kristallisiert in der Kälte in Form großer roter Kuben, die sich erst oberhalb 112°C unter Ausscheiden elementaren Nickels zersetzen. In 59 sind ähnlich wie in den von W. Schröder^{96,97)} gefundenen (tmeda)Ni-Komplexen mit Butadien und Formaldehyd/Ethen und im Unterschied zu den Komplexen mit den elektronenärmeren

Olefinen tce und tfe zwei π -Liganden am Nickelatom komplexiert. **59** wurde parallel zu meinen Untersuchungen von P. Binger und R. Milczarek⁸⁶⁾ aus dem tmeda-Nickelacyclopentan-Komplex **49** und ame hergestellt ohne es näher zu charakterisieren.

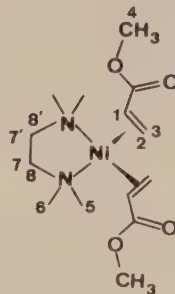


Schema 20

Im IR-Spektrum von **59** lassen Banden bei 1740 und 1690 cm⁻¹ auf unkomplexierte C=O-Gruppen schließen. Die ¹H-NMR-Daten sind in der Tabelle 17 und die ¹³C-NMR-Daten in Tabelle 18 zusammengefaßt. Im 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum von **59** können bei -40°C die Kopplungskonstanten der Protonen ermittelt und so die Resonanzen den entsprechenden Protonen sicher zugeordnet werden. Oberhalb dieser Temperatur verbreitern sich die ame-Signale und sind teilweise von tmeda-Signalen überlagert.

Tab. 17: 400 MHz- ^1H -NMR-Daten von **59**, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -40°C

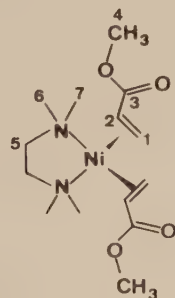
Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1	3.52	dd	2
2	1.64	dd	2
3	2.75	dd	2
4	3.42	s	6
5	2.04	s	6
6	2.54	s	6
7	2.33	d	2
8	3.01	d	2



Kopplungskonstanten: $J_{12} = 7.7 \text{ Hz}$, $J_{13} = 11.6 \text{ Hz}$, $J_{23} = 1.8 \text{ Hz}$, $J_{78} = -12.8 \text{ Hz}$, $J_{78'} = 2.3 \text{ Hz}$, $J_{77'} = 11.7 \text{ Hz}$, $J_{88'} = 0 \text{ Hz}$

Tab. 18: ^{13}C -NMR-Daten von **59**, in $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C .

Kern	δ_{C}	Multipl.	Int.	$J_{\text{CH'}}$, Hz
1	48.08	t	2	150, 159
2	51.36	d	2	154
3	172.84	s	2	
4	49.74	q	2	144
5	60.13	t	2	137
6	45.36	q	2	136
7	52.17	q	2	136



Den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ist zu entnehmen, daß beide *ame*-Liganden äquivalent sind. Die Resonanzen der olefinischen Protonen erfahren im Vergleich zu freiem *ame* ($\delta_{\text{H}} = 6.15$ (H1), 5.71 (H2), 6.34 (H3); in CCl_4) und zu $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{ame})_2$ ($\delta_{\text{H}} = 3.80$ (H1), 2.68 (H2), 3.04 (H3))¹¹⁵⁾ aufgrund der Komplexbildung an die $(\text{tmeda})\text{Ni}$ -Einheit einen starken Hochfeldshift ($\delta_{\text{H}} = 3.52$ (H1), 1.64 (H2), 2.75 (H3)). Offenbar bewirkt der reine Donor *tmeda* eine höhere Ladungsdichte am Nickel als *bipy*, für das eine Rückbindung möglich ist.

Für den *tmeda*-Liganden beobachtet man zwei Protonen-Resonanzen für die NCH_3 -Gruppen und zwei für die NCH_2 -Gruppen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man zwei Resonanzen für die NCH_3 -Gruppen aber nur eine Resonanz für beide NCH_2 -Gruppen. Somit sind die zwei NCH_2 -Gruppen äquivalent, die beiden Protonen einer jeden Gruppe aber unterschiedlich. Die paarweise vertretenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der N-Methyl-Gruppen werden von äquivalenten $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen mit jeweils verschiedenen CH_3 -Gruppen hervorgerufen. Der Befund, daß die Protonen einer NCH_2 -Gruppe sowohl miteinander als auch mit denen der benachbarten NCH_2 -Gruppe koppeln, zeigt, daß der *tmeda*-Ni-Fünfring bei tiefer Temperatur in einer starren Konformation vorliegt.

Aus den *tmeda*-NMR-Signalen ist unter Berücksichtigung der äquivalenten *ame*-Liganden für den tetraedrischen Komplex **59** in Lösung bei tiefer Temperatur eine Struktur mit C_2 -Symmetrie abzuleiten. Die bei höherer Temperatur auftretenden Signalverbreiterungen lassen auf den Ablauf dynamischer Prozesse schließen (Konformationswechsel im *tmeda*-Ni-Fünfring, Rotation der *ame*-Liganden um die Bindungsachse zum Nickel).

X.4.2. Kristallstruktur von (tmeda)Ni(ame)₂ (59)

Die Kristallstruktur von **59** mit den wichtigsten Abständen und Winkeln ist in Abbildung 3 dargestellt. In den Tabellen 19 und 20 sind ausgewählte Bindungsabstände und Winkel zusammengefaßt.

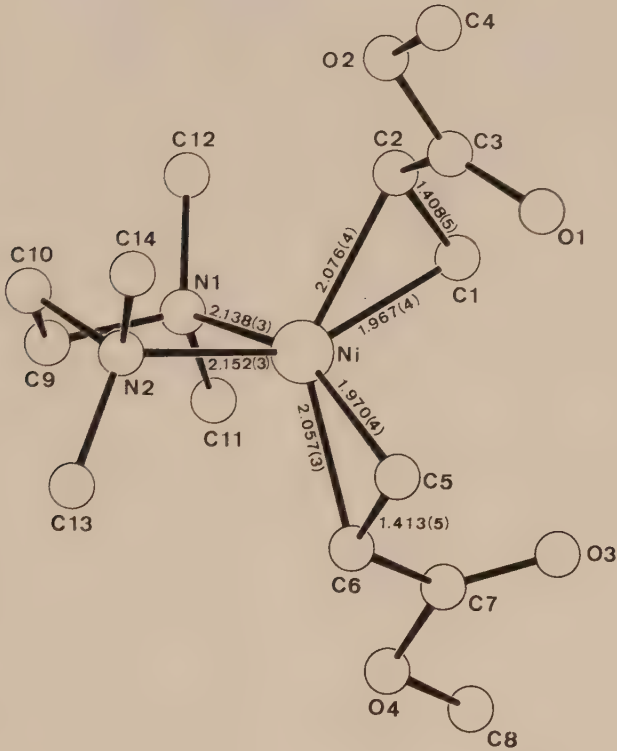


Abb. 3: Kristallstruktur von (tmeda)Ni(ame)₂ (59)

Tab. 19: Ausgewählte Abstände in **59** in Å, Standardabweichung in ()

Ni - N1	2.138(3)	Ni - N2	2.152(3)
Ni - C1	1.967(4)	Ni - C2	2.076(4)
Ni - C5	1.970(4)	Ni - C6	2.057(3)
N1 - C9	1.493(5)	N1 - C11	1.488(6)
N1 - C12	1.480(6)	N2 - C10	1.464(6)
N2 - C13	1.491(5)	N2 - C14	1.480(6)
O1 - C3	1.212(5)	O2 - C3	1.359(5)
O2 - C4	1.442(6)	O3 - C7	1.216(5)
O4 - C7	1.356(4)	O4 - C8	1.445(6)
C1 - C2	1.408(5)	C2 - C3	1.453(5)
C5 - C6	1.413(5)	C6 - C7	1.465(5)
C9 - C10	1.509(7)		

Tab. 20: Ausgewählte Winkel in **59** in °, Standardabweichung in ()

C6 - Ni - C5	41.0(2)	C6 - Ni - C2	137.4(1)
C6 - Ni - C1	106.0(2)	C6 - Ni - N2	101.7(1)
C6 - Ni - N1	109.6(1)	C5 - Ni - C2	105.5(2)
C5 - Ni - C1	96.0(2)	C5 - Ni - N2	97.2(2)
C5 - Ni - N1	150.5(1)	C2 - Ni - C1	40.6(2)
C2 - Ni - N2	109.6(1)	C2 - Ni - N1	101.2(1)
C1 - Ni - N2	150.0(1)	C1 - Ni - N1	96.1(1)
N2 - Ni - N1	85.2(1)	C12 - N1 - C11	108.0(3)
C12 - N1 - C9	109.2(3)	C11 - N1 - C9	108.5(3)
C14 - N2 - C13	107.1(3)	C14 - N2 - C10	109.8(3)
C13 - N2 - C10	110.3(4)	C4 - O2 - C3	115.2(3)
C8 - O4 - C7	114.8(3)	C3 - C2 - C1	119.8(3)
C2 - C3 - O2	111.7(3)	C2 - C3 - O1	127.0(4)
O2 - C3 - O1	121.3(3)	C7 - C6 - C5	119.8(3)
C6 - C7 - O4	111.8(3)	C6 - C7 - O3	126.8(3)
O4 - C7 - O3	121.4(3)	C10 - C9 - N1	110.2(4)
C9 - C10 - N2	110.5(4)		

N1,Ni,N2/C2,Ni,C1 = 78.2

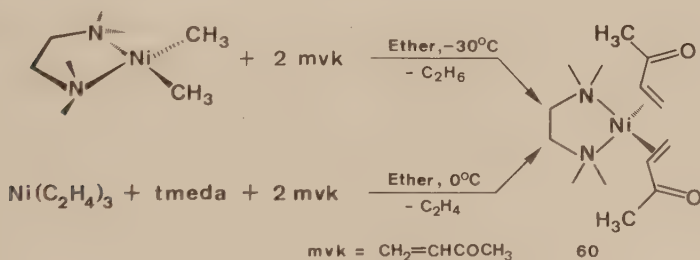
N1,Ni,N2/C5,Ni,C6 = 79.2

C1,Ni,C2/C5,Ni,C6 = 89.5

In diesem Komplex ist das Nickel pseudo-tetraedrisch von tmeda und den beiden α -ame-Liganden umgeben. Der Komplex besitzt eine C_2 -Symmetrie. Der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen N1,Ni,N2 und C1,Ni,C2 beträgt $78,2^\circ$, zwischen N1,Ni,N2 und C5,Ni,C6 $79,2^\circ$, zwischen C1,Ni,C2 und C5,Ni,C6 $89,5^\circ$. Die Ni-N-Abstände sind mit 2.152 Å und 2.138 Å deutlich länger als in den trigonal-planaren Komplexen (tmeda)Ni(tfe) (57) (2.0 Å) und (tmeda)Ni(Ph₂C=O) (53) (2.017, 1.976 Å). Sie entsprechen aber denen, die im (tmeda)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (55)⁹⁶ (2.0 Å) gefunden wurden. Die Ni-C-Abstände und die Aufweitungen der C=C-Bindungen entsprechen den Werten, die im (bipy)Ni(ame)₂⁸⁴ (Ni-C: 2.051, 1.987 Å; C=C: 1.410 Å) gefunden wurden. Die Carbonylgruppen stehen in einer s-cis-Anordnung zur C=C-Bindung. Die Ausrichtung der Carbonyl-Sauerstoffatome deutet auf eine schwache Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen hin.

X.4.3. (tmeda)Ni(mvk) (60)

Die Umsetzung von (tmeda)NiMe₂ (14) mit Methylvinylketon (mvk) führt in Ether bei -30°C zur Bildung von (tmeda)Ni(mvk)₂ (60) in 70%iger Ausbeute. Mit gleicher Ausbeute gelingt die Synthese aus Ni(C₂H₄)₃, tmeda und mvk in Ether bei 0°C . Demgegenüber gelang die Synthese aus Ni(cdt) nicht.



Schema 21

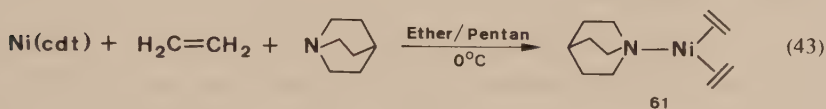
Die rote kristalline Substanz zersetzt sich nach kurzer Zeit bei Raumtemp. Im 200 MHz- ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_8]\text{THF}$ können bei -30°C die Kopplungskonstanten der Protonen ermittelt werden. Neben den Signalen des tmeda-Liganden ($\delta_{\text{H}} = 2.82, 2.34$ (m, NCH_2); $2.49, 2.05$ (NCH_3)) treten die Resonanzen zweier symmetrisch gebundener mvk-Liganden auf ($\delta_{\text{H}} = 3.98$ (m, $-\text{CH}=\text{}$), 2.44 (m, $=\text{CHH}'$), 1.93 (m, $=\text{CHH}'$), 1.73 (CH_3)). Da das ^1H -NMR-Spektrum von **60** dem des $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{ame})_2$ (**59**) ähnelt und dessen Kristallstrukturanalyse einen tetraedrischen Aufbau zeigt, ist für $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{mvk})_2$ ebenso ein tetraedrischer Komplex mit C_2 -Symmetrie anzunehmen.

XI. Über (Amin)bis(ethen)nickel(0)-Komplexe

Bei der Zugabe von tmeda zu einer Lösung von Tris(ethen)nickel(0) (**20**) in Ether oder Pentan beobachtet man eine Intensivierung der gelben Farbe. Alle Versuche, einen möglicherweise vorliegenden Komplex $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ ($n = 1, 2$) mit chelatgebundenem tmeda bei tiefer Temperatur zu isolieren, schlugen bislang fehl⁹⁷⁾. In einem mit isoliertem **20**, d.h. in Abwesenheit von überschüssigen Ethen, durchgeführten Versuch wurde jedoch ein Kristallgemisch isoliert, das aus **20** und einem weiteren Nickel-Komplex bestand, der Ethen und zusätzlich tmeda komplexgebunden enthielt. Die ^1H -NMR-Signale dieses Produkts zeigten ein Intensitätsverhältnis von Ethen ($\delta_{\text{H}} = 2.68$) zu tmeda wie vier zu eins. Demnach lag ein Komplex der vermutlichen Zusammensetzung $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}(\mu\text{-tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ vor, in dem jeweils ein Stickstoffatom eines verbrückenden tmeda-Liganden an eine Bis(ethen)-Einheit komplexiert ist. Obwohl der Komplex nicht rein isoliert werden konnte, gelang es, verschiedene andere ein- und zweikernige (Amin)bis(ethen)nickel(0)-Komplexe herzustellen, die im folgenden beschrieben werden.

XI.1. $(C_7H_{13}N)Ni(C_2H_4)_2$ (61) und $(C_7H_{13}N)Ni(CO)_3$ (62)

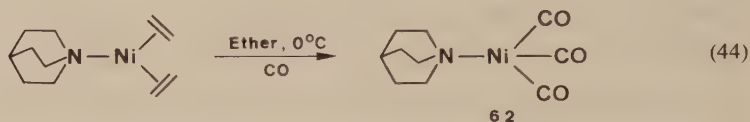
Tris(ethen)nickel(0) reagiert mit Chinuclidin (1-Azabicyclo[2.2.2]octan) in Ether zu einer klaren gelben Reaktionslösung, aus der sich nach Zugabe von Pentan kleine gelbe Quader von $(C_7H_{13}N)Ni(C_2H_4)_2$ (61) analysenrein mit 55% Ausbeute abscheiden (Gl. 43). Der isolierte Komplex zersetzt sich langsam oberhalb von $0^\circ C$, in Lösung dagegen bereits bei $-30^\circ C$. Das in 61 komplexierte Ethen läßt sich in thf-Lösung bei $-30^\circ C$ mit cot zu über 90% verdrängen. Durch Umsetzung mit cod wurden 70% des Ethen freigesetzt, wobei 65% des eingesetzten Nickels in Form von $Ni(cod)_2$ isoliert wurden.



In den 200 MHz- 1H -NMR- $([D_8]Toluol)$ und 75.5 MHz- ^{13}C -NMR-Spektren $([D_8]THF)$ von 61 wurden neben den Chinuclidin-Resonanzen ($\delta_H = 1.00, 1.28, 2.77$; $\delta_C = 53.6, 27.4, 21.2$) für die Ethen-Liganden jeweils Singulets bei $\delta_H = 2.94$ und $\delta_C = 55.7$ gefunden, die bis $-80^\circ C$ (1H) bzw. $-100^\circ C$ (^{13}C) keine Verbreiterung zeigten. Offenbar befinden sich die Ethen-Liganden in einer raschen Rotation um die Bindungsachse zum Nickel.

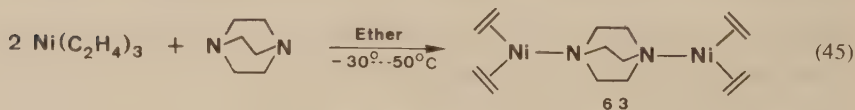
Eine thf-Lösung von 61 nimmt bei $0^\circ C$ 3.8 Moläquivalente CO auf. Aus der auf $-78^\circ C$ abgekühlten Reaktionslösung lassen sich gelbe würfelförmige Kristalle von $(C_7H_{13}N)Ni(CO)_3$ (62) in 37%iger Ausbeute isolieren; daneben sind geringe Mengen von Nickelcarbonyl-Clusterverbindungen entstanden. 62 zersetzt sich allmählich bei $20^\circ C$. Das IR-Spektrum von 62 zeigt CO-Streckschwingungen bei 2030 und 1980 cm^{-1} , wie sie für Ligand-tri(carbonyl)nickel(0)-Komplexe charakteristisch sind^[16]. Unterhalb $-30^\circ C$ nimmt

61 nur ca. 2 Moläquivalente CO auf unter Bildung roter Nickelcarbonyl-Clusterverbindungen. Im IR-Spektrum sind sowohl Banden entständiger als auch verbrückender CO-Liganden zu erkennen; weitere Untersuchungen wurden nicht durchgeführt.



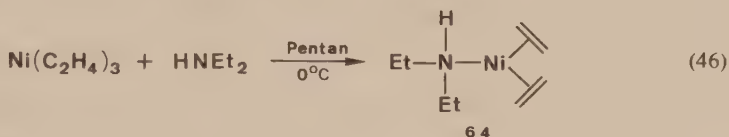
XI.2. $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (63)

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) reagiert mit zwei Moläquivalenten $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (20) in Ether bei -30°C zu $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (63), das bei -50°C in Form analysenreiner gelber Kuben mit 20% Ausbeute kristallisiert. Unterhalb von -50°C scheidet sich nicht umgesetztes dabco ab, so daß es sich bei der Bildung von 63 offenbar um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Das ^1H -NMR-Spektrum von 63 (D_8]THF, -80°C) zeigt für die Protonen des dabco ($\delta_{\text{H}} = 3.27$) und Ethens ($\delta_{\text{H}} = 2.41$) jeweils ein Singulett. Im 75.5 MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum (-105°C) beobachtet man gleichfalls nur jeweils ein Signal für die Ethen-Liganden ($\delta_{\text{C}} = 55.8$) und dabco ($\delta_{\text{C}} = 52.6$). Demnach konnte die Rotation der Ethen-Liganden um die Bindungsachse zum Nickel nicht eingefroren werden.



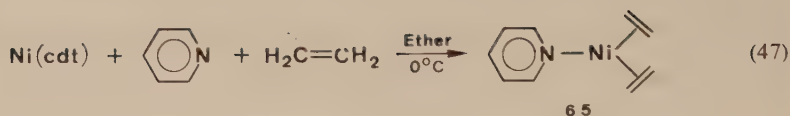
XI.3. $(\text{HNEt}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (64)

Es gelang bislang nicht, neben Chinuclidin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan als weiteres tertiäres Amin auch Triethylamin an die Bis(ethen)nickel(0)-Einheit zu komplexieren. Demgegenüber reagiert Diethylamin als sekundäres Amin mit $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ in Pentan bei 0°C zu einer klaren gelben Lösung, aus der bei -78°C lange gelbe Nadeln von $(\text{HNEt}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (64) in 57%iger Ausbeute kristallisieren. Im 200 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 64 ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C) beobachtet man neben den Amin-Signalen für die Ethen-Protonen ein Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 2.30$. Im 75.5 MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$) findet man bei -80°C für Ethen eine Resonanz bei $\delta_{\text{C}} = 51.4$, deren Halbwertsbreite bei -105°C deutlich zunimmt.



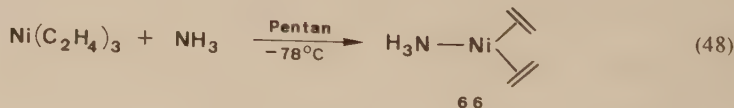
XI.4. $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (65)

Die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit Pyridin in Ether bei 0°C lieferte eine klare rote Lösung, aus der sich bei -78°C gelbe würfelförmige Kristalle von $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (65) in 60%iger Ausbeute abschieden. Das ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -0°C) von 65 zeigt ein Ethen-Signal bei $\delta_{\text{H}} = 2.51$. 65 ist verwandt mit dem von W. Hieber¹¹⁷⁾ IR-spektroskopisch nachgewiesenen $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Ni}(\text{CO})_3$.



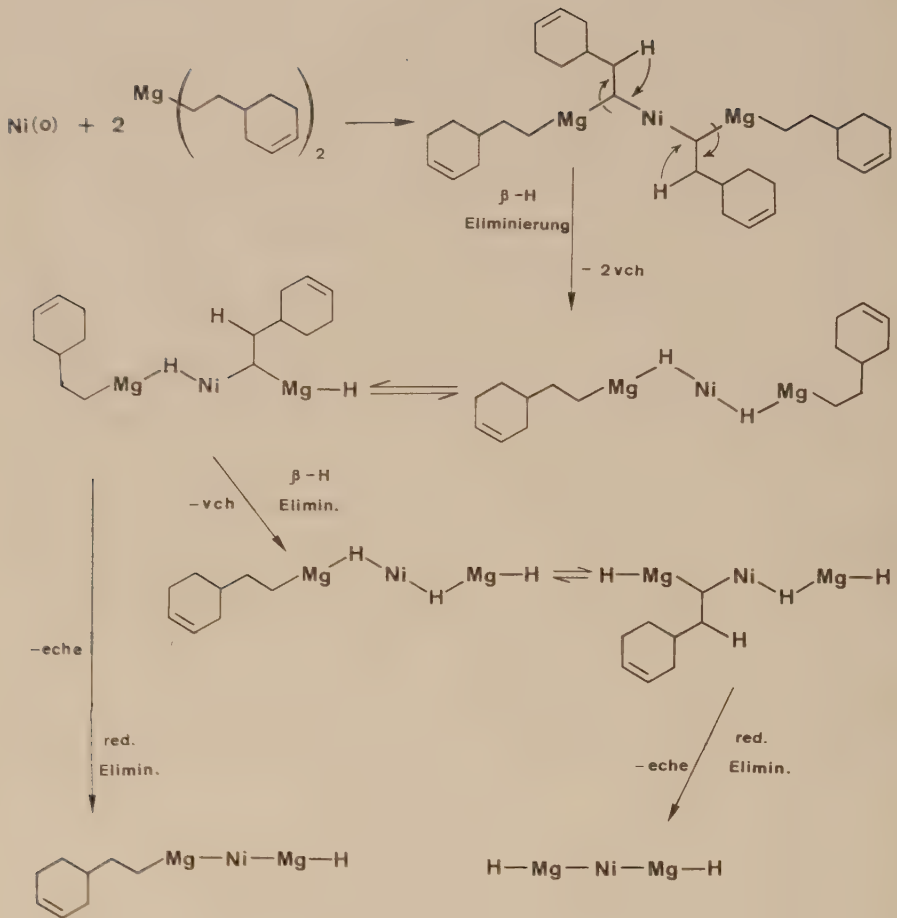
XI.5. $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (66)

Die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit Ammoniak als dem einfachsten Amin in Pentan bei -78°C führt zum sofortigen Ausfällen des gelben Niederschlags von $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (66) in 75%iger Ausbeute. 66 ist thermisch sehr labil und zersetzt sich bereits bei -50°C . Von daher ist die Substanz auch im Hochvakuum nur schwer zu trocknen, zumal das Vakuum offenbar die Zersetzung fördert. 66 ist in Ether sehr gut löslich. Die Umkristallisation aus Ether/Pentan ist mit großen Ausbeuteverlusten verbunden. Im ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C) von 66 beobachtet man zwei Singulets bei $\delta_{\text{H}} = 2.74$ (NH_3) und 2.25 (C_2H_4). Die zu 66 analogen Carbonyl-Komplexe $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_3$ und $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ sind nach Arbeiten von H. Behrens als gleichfalls leicht zersetzliche Substanzen bekannt¹¹⁸⁾.



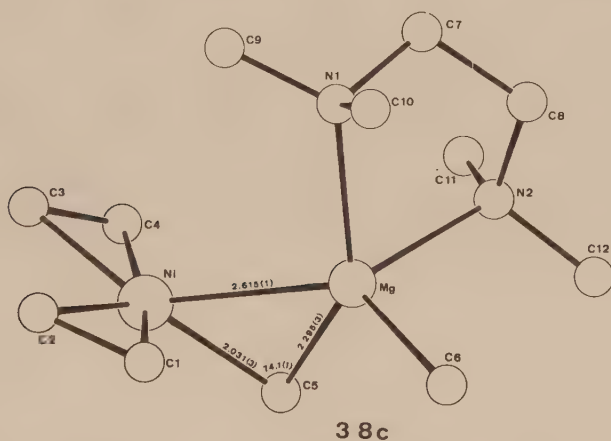
XII. Zusammenfassung

1. Die Hydrierung von Bis(2-(3-Cyclohexenyl)ethyl)magnesium, das aus 4-Vinylcyclohexen und MgH_2 in hohen Ausbeuten zugänglich ist, führt unter Spaltung der Mg-C-Bindung zur Bildung von 4-Ethylcyclohexen (eche) und Ethylcyclohexan (echa). Als Ursache der Mg-C-Bindungsspaltung konnten als Verunreinigung vorhandene Übergangsmetalle (Chrom, Titan, Zirkon), der Wasserstoff selbst und ein Einfluß des Lösungsmittels ausgeschlossen werden. Stattdessen zeigte die Umsetzung mit Ni(cdt) als Vertreter der Hydrierkatalysatoren, daß die Spaltung der Mg-C-Bindung durch Nickel(0) schon bei Raumtemp. initiiert wird. Zum Ablauf der Zersetzungsreaktion wird die Bildung einer C-verbrückten Ni-Mg-Einheit diskutiert, die in eine Mg_2NiX_2 -Species ($\text{X} = \text{H}, \text{C}_8\text{H}_{13}$) übergeht. Nach diesen Befunden ist MgH_2 als Schutzgruppe für die selektive Hydrierung von Vinylcyclohexen (vch) zu Vinylcyclohexan (vcha) ungeeignet.

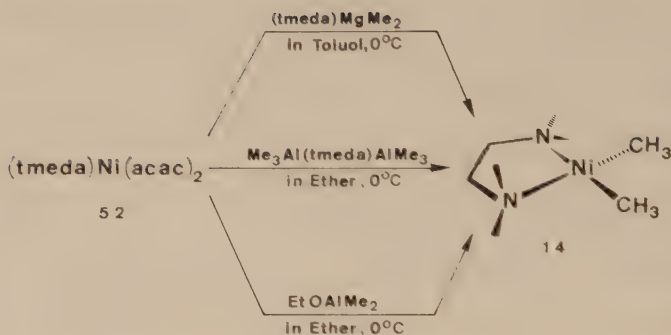


2. Die selektive Hydrierung von vch gelingt nach Addition von Et_2AlH als Schutzgruppe in bis zu 30%iger Ausbeute. Die Schutzgruppe wird durch Ethen bei -10°C Nickel(0)-katalysiert abgespalten.

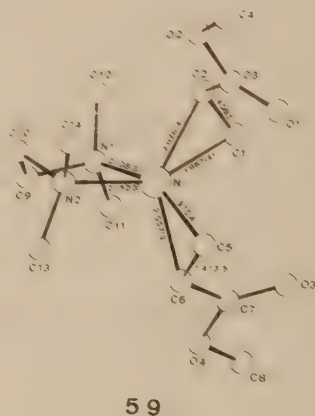
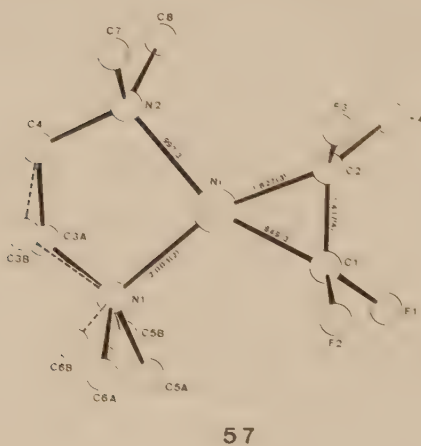
3. Durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**20**) mit Diorganylmagnesium-Solvat-Komplexen (n-Donor) MgR_2 entstehen thermisch labile Additionsverbindungen vom Typ (n-Donor) $\text{MgR}(\mu\text{-R})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_2\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5$; n-Donor = $\text{Et}_2\text{O}, \text{thf}, \text{tmeda}, \text{Dioxan}$) sowie $(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\mu\text{-C}_6\text{H}_5)_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$. Für $(\text{tmeda})\text{MgCH}_3(\mu\text{-CH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**38c**) wurde die Kristallstruktur bestimmt. Danach ist in **38c** der Dimethylmagnesium-Solvat-Komplex an die annähernd planare Bis-(ethen)nickel(0)-Einheit über eine $\text{Mg}-\mu\text{-CH}_3$ -Ni-Mehrzentrenbindung mit Ni-Mg-Wechselwirkung koordiniert. Laut NMR-Spektren tauschen verbrückende und endständige Alkylgruppen in Lösung nicht aus.



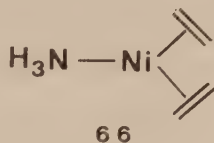
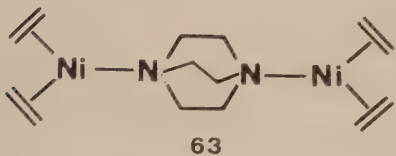
4. $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{acac})_2$ reagiert mit den Methylhauptgruppenmetall-Verbindungen $(\text{tmeda})\text{MgMe}_2$, $(\text{tmeda})(\text{AlMe}_3)_2$ und EtOAlMe_2 bei 0°C zu $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ (**14**), das als feine gelbe Kristalle in 50 bis 80%iger Ausbeute isoliert wird. Als einfacher Dialkynickel(II)-Komplex mit einem reinen n-Donor-Liganden ist **14** mit einer Zersetzungstemperatur von 79°C überraschend beständig.



5. Die Umsetzung von (tmeda)Ni(CH₃)₂ (14) mit ungesättigten Verbindungen wie cot, Tetracyanoethen (tce), Tetrafluorethen, Acrylsäuremethylester (ame) und Methylvinylketon (mvk) führt bei milden Bedingungen zur reduktiver Eliminierung der Methylgruppen und der Freisetzung von Ethan. Dabei konnten die (tmeda)Nickel(0)-Komplexe (tmeda)Ni(tce) (56), (tmeda)Ni(C₂F₄) (57), (tmeda)Ni(ame)₂ (59) und (tmeda)Ni(mvk)₂ (60) in hohen Ausbeuten isoliert werden. Für 57 und 59 wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt.



6. Tris(ethen)nickel(0) reagiert in Ether oder Pentan mit den Aminen 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Chinuclidin), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Diethylamin, Pyridin und Ammoniak unter Verdrängung eines Ethen-Liganden zu den thermisch labilen Verbindungen $(C_7H_{13}N)Ni(C_2H_4)_2$ (61), $(C_6H_{12}N_2)[Ni(C_2H_4)_2]_2$ (63), $(HNEt_2)Ni(C_2H_4)_2$ (64), $(C_5H_5N)Ni(C_2H_4)_2$ (65) und $(NH_3)Ni(C_2H_4)_2$ (66). Die Komplexe wurden isoliert und durch Elementaranalysen und NMR-Spektren charakterisiert. 61 ließ sich durch Umsetzung mit CO bei 0°C in den Carbonyl-Komplex $(C_7H_{13}N)Ni(CO)_3$ (62) überführen.



Experimenteller Teil

Die in dieser Arbeit hergestellten und verwendeten Reagenzien sind alle luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sämtliche Operationen wurden daher unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

XIII. Ausgangsstoffe und analytische Verfahren

XIII.1. Lösungsmittel und Reagenzien

Pentan, Diethylether, n-Butylether, Tetrahydrofuran, Toluol, und n-Dodekan wurden über K/Na-Legierung bzw. CaH_2 vorgetrocknet und vor dem Gebrauch von NaAlEt_4 abkondensiert. tmeda und vch wurden über CaCl_2 vorgetrocknet und von NaAlEt_4 frisch abkondensiert. Ethen wurde einer Gasflasche entnommen, die eine kleine Menge NaAlEt_4 enthält. Der handelsübliche 99.9%ige Wasserstoff wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die deuterierten Lösungsmittel $[\text{D}_8]\text{THF}$, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ und $[\text{D}_{10}]\text{Diethylether}$ wurden 12 h über NaAlEt_4 getrocknet und abkondensiert.

XIII.2. Analytische Methoden

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr, durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in unter Argon abgeschmolzenen Glaskapillaren an einer Schmelzpunktapparatur Büchi SMP-20 gemessen und sind nicht korrigiert.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen an den FT-Geräten Bruker WH 400 bei 400,1 MHz, Bruker AM 200 bei 200,1 MHz oder Bruker WP 80 bei 80 MHz

gemessen. Die ^{13}C -NMR Spektren wurden in 10 mm Röhrchen an den FT-Geräten Bruker WH 400 bei 100,6 MHz, Bruker WM 300 bei 75,4 MHz oder in 12mm Röhrchen an einem Varian XL 100 FT-Gerät bei 25,3 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS als internen Standard. Die Proben wurden bei der Meßtemperatur unter Argon abgefüllt.

Die IR-Spektren wurden von unter Argon präparierten KBr-Preßlingen oder als Lösungen mittels eines 7199 FT-IR-Spektrometers der Firma Nicolet angefertigt.

Massenspektroskopische Untersuchungen erfolgten an den Geräten Varian MAT CH 5 und CH 7 (Elektronenstoßionisation). Messungen mit Hilfe der chemischen Ionisation (CI) wurden mit einem Finnigen Mat 8230 durchgeführt. GC/MS-Kopplungen wurden durch die Kombination eines Gaschromatographen F 22 (Perkin Elmar) mit einem Massenspektrometer CH 7A (Varian) ermittelt.

Die Zusammensetzung der Gasgemische wurden aus den mit einem CEC-103 Spektrometer aufgenommenen Massenspektren durch Regressionsanalyse mit Hilfe der Datenverarbeitung bestimmt. Das Volumen der jeweils zu analysierenden Gasgemische war zuvor an einer Bürette bei Raumtemp. und Normaldruck bestimmt worden, wobei zur Berechnung der Äquivalentmenge ein Molvolumen von 24 l angenommen wurde.

Gaschromatogramme wurden unter Verwendung von Glaskapillarsäulen mit verschiedenen stationären Phasen in kommerziell erhältlichen und mit einem Flammenionisationsdetektor ausgestatteten Geräten (Perkin Elmar, Carlo Erba) mit N_2 oder H_2 als Trägergas erstellt. Zur Trennung der Produktgemische bei den Hydrierversuchen wurde als stationäre Phase eine Polysiloxanphase (PS 240 oder OV-1) benutzt. Die Ausbeutebestimmung erfolgte anhand der Flächenprozentage unter Berücksichtigung der Responsefaktoren der eingesetzten Lösungsmittel. Gemischen von Substanzen mit großen Polaritätsunterschieden wie tmeda und Kohlenwasserstoffe wurde ein interner Standard (n-Heptan) zugesetzt. Röntgenpulverdiffraktometrische Messungen erfolgten mit einem Diffraktometer der Fa. Stoe, Stadi 2/PL (Graphitmonochromator; CuK_α -Linie).

XIII.3. Ausgangsstoffe

XIII.3.1. Nickel(0)-Verbindungen

Ni(cod)_2 (1)²⁾, Ni(cdt)_2 (2)²⁾ und $\text{Ni(C}_2\text{H}_4)_3$ (20)⁵⁰⁾ wurden nach Literatur hergestellt. Dabei wurde Ni(cdt) aufgrund von Mischkristallbildung mit cdt in einer Reinheit von 95 % eingesetzt. $\text{Ni(C}_2\text{H}_4)_3$ wurde nicht nur in Ether sondern erstmals auch in Pentan als Lösungsmittel hergestellt und in situ weiter umgesetzt.

XIII.3.2. Grignard-Verbindungen

Die Grignard-Verbindungen wurden nach Literatur³⁸⁾ aus Magnesiumspänen und den entsprechenden Alkylbromiden bzw. Phenylbromid in Ether als Lösungsmittel hergestellt. Die Konzentration von aktivem Magnesium (Mg-C-Bindung) wurde acidimetrisch und die Konzentration an Gesamt-Magnesium kompleximetrisch bestimmt¹¹⁹⁾.

XIII.3.3. Diorganylmagnesium-Verbindungen

Die Herstellung der Diorganylmagnesium-Verbindungen erfolgte nach der Methode von K. Ziegler³³⁾. Dabei werden die etherischen Lösungen der Grignard-Verbindungen zunächst auf eine Konzentration von unter 1 mol/l verdünnt. In die siedende Lösung werden 1.05 Moläquivalente 1,4-Dioxan, verdünnt mit dem gleichen Volumen Ether, langsam zugetropft. Das schwerlösliche $\text{MgBr}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$ fällt sofort als sehr feiner Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 4 h unter Rückfluß gekocht und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird über eine D4-Fritte abfiltriert und mehrmals mit Ether gewaschen. Die klare Mutterlauge

wird mit $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ auf evtl. vorhandenes Halogenid überprüft. Aus den halogen-freien Dialkylmagnesium-Lösungen können sowohl die verschiedenen n-Donor- MgR_2 -Komplexe als auch die Donor-freien Verbindungen hergestellt werden.

n-Donor-freies $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ (32a) und MgEt_2 (33a) erhält man durch langsames Eintropfen der sehr konzentrierten etherischen Lösung (5-6 m) in siedendes Toluol. Dabei wird zunächst der Ether und anschließend der größte Teil des Toluols abdestilliert. Das als sehr feiner Niederschlag anfallende $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ (32a) bzw. MgEt_2 (33a) wird abfiltriert und mehrmals mit Pentan gewaschen. Das Produkt wird bei Raumtemp. mehrere Stunden im HV getrocknet.

$\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ ^{33,76,77} (32a): farbloses pyrophores Pulver.

80 MHz-¹H-NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$) : $\delta_{\text{H}} = -1.73$ (CH_3)

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Mg}$ (54.3) Ber. C 44.17 H 11.12 Mg 44.71

Gef. C 44.10 H 11.06 Mg 44.80

MgEt_2 ³³ (33a): farbloses pyrophores Pulver.

80 MHz-¹H-NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$) : $\delta_{\text{H}} = 1.29$ (t, CH_3), -0.75 (q, CH_2).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Mg}$ (84.43) Ber. C 58.28 H 12.23 Mg 29.49

Gef. C 58.46 H 11.99 Mg 29.56

Aus den etherischen Lösungen der Dialkylmagnesium-Verbindungen können durch Zugabe eines Überschusses tmeda oder 1.4-Dioxan bei Raumtemp. die Additionsverbindungen durch Abkühlen auskristallisiert werden. Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen in guten Ausbeuten hergestellt und durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert:

(tmeda)Mg(CH₃)₂^{76,77,120} (32b): Bei -78°C in farblosen Kristallen isolierbar.

200 MHz-¹H-NMR ([D₈]THF): δ_H = -1.76 (CH₃).

75.5 MHz-¹³C-NMR ([D₈]THF): δ_C = -16.3 (q, J_{CH} = 106 Hz, CH₃).

IR (KBr): ν = 525 cm⁻¹ (Mg-C).

C₈H₂₂MgN₂ (170.6) Ber. C 56.33 H 13.00 Mg 14.25 N 16.42

Gef. C 56.18 H 13.08 Mg 14.29 N 16.34

(tmeda)Mg(C₂H₅)₂¹²¹ (33b): Farblose Kristalle, bei -78°C isoliert.

200 MHz-¹H-NMR ([D₈]THF): δ_H = 1.20 (t, CH₃), -0.76 (q, MgCH₂).

75.5 MHz-¹³C-NMR ([D₈]THF): δ_C = 14.3 (q, CH₃), -1.87 (t, J_{CH} = 106 Hz, MgCH₂).

MgCH₂).

IR (KBr): ν = 510 cm⁻¹ (Mg-C).

C₁₀H₂₆MgN₂ (198.6) Ber. C 60.47 H 13.19 Mg 12.24 N 14.10

Gef. C 60.38 H 13.09 Mg 12.39 N 14.19

(tmeda)Mg(n-C₃H₇)₂¹²¹ (34): Farblose Kristalle, bei -78°C isoliert; Schmp. 32°C.

200 MHz-¹H-NMR ([D₈]THF): δ_H = 1.57 (m, -CH₂-), 0.89 (m, CH₃), -0.61 (t, MgCH₂).

MgCH₂).

100.6 MHz-¹³C-NMR ([D₈]THF):

δ_C = 24.3 (-CH₂-), 23.75 (CH₃), 12.7 (J_{CH} = 105.2 Hz, MgCH₂).

IR (KBr): ν = 540 cm⁻¹ (Mg-C).

C₁₂H₃₀MgN₂ (226.7) Ber. C 63.58 H 13.34 Mg 10.72 N 12.36

Gef. C 63.40 H 12.96 Mg 10.68 N 12.80

(tmeda)Mg(C₃H₅)₂¹²² (35): Farblose Kristalle, bei -30°C isoliert.

200 MHz-¹H-NMR ([D₈]THF): δ_H = 6.27 (quin., CH), 2.40 (d, CH₂).

C₁₂H₂₆MgN₂ (222.7) Ber. Mg 10.92 N 12.58

Gef. Mg 11.07 N 12.79

(tmeda)Mg(C₂H₄CH=CH₂)₂¹²³ (36): Bei -78°C isolierbare feinkristalline Substanz; Schmp. ca. 0°C, bei 20°C gelbliches Öl.

200 MHz-¹H-NMR ([D₈]THF): δ_H = 5.90 (m, =CH-), 4.73 (dd, =CHH'), 4.53 (dd, =CHH'), 2.25 (m, -CH₂-), -0.61 (m, *MgCH₂).

IR (KBr): ν = 1630 (C=C), 520 (Mg-C) cm⁻¹.

C₁₄H₃₀MgN₂ (250.7) Ber. C 67.07 H 12.06 Mg 9.70 N 11.17

Gef. C 66.69 H 12.15 Mg 9.62 N 10.89

(tmeda)Mg(C₆H₅)₂^{120,124} (37a) : Aus stark verdünnter etherischer Lösung (unter 0.1 m) bei -78°C als farblose Kristalle isoliert.

200 MHz-¹H-NMR ([D₈]THF): δ_H = 7.78 (d, 4H, Ph), 6.96 (t, 4H, Ph), 6.85 (t, 2H, Ph).

C₁₈H₂₆MgN₂ (294.7) Ber. C 73.35 H 8.89 N 9.50 Mg 8.25

Gef. C 73.49 H 8.76 N 9.41 Mg 8.38

In allen (tmeda)MgR₂-Komplexen wird tmeda durch [D₈]THF bei Raumtemp. verdrängt.

NMR-Signale von freiem tmeda:

200 MHz-¹H-NMR ([D₈]THF): δ_H = 2.44 (NCH₂), 2.25 (NCH₃).

75.5 MHz-¹³C-NMR ([D₈]THF): δ_C = 57.7 (t, J_{CH} = 135 Hz, NCH₂), 46.4 (q, J_{CH} = 135 Hz, NCH₃).

(C₄H₈O₂)Mg(C₆H₅)₂¹²⁵ (37b): Blaßgelbe Kristalle, die sich aus der etherischen Lösung bereits bei 20°C und fast vollständig bei -30°C abscheiden. Schmp. 129°C.

200 MHz-¹H-NMR ([D₈]THF): δ_H = 7.67 (m, 4H, Ph), 6.92 (m, 6H, Ph), 3.55 (s, 8H, O-CH₂).

100.6 MHz-¹³C-NMR ([D₈]THF): δ_C = 169.7, 141.1, 126.1, 124.3 (Ph), 67.6 (CH₂).

C₁₆H₁₈MgO₂ (266.6) Ber. C 72.08 H 6.80 Mg 9.12

Gef. C 72.09 H 6.76 Mg 9.14

XIII.3.4. $(\text{AlMe}_3)_2\text{MgMe}_2$ ^{42,43} (16)

Zur Suspension von 444 mg (8.16 mmol) MgMe_2 in 15 ml Pentan wurden 1.17 g (16.32 mmol) AlMe_3 zugetropft. Es entstand eine leicht trübe Lösung, die durch Filtration von geringen Mengen schwerlöslicher Verunreinigungen befreit wurde. Aus der auf -78°C abgekühlten Lösung kristallisierte in farblosen Nadeln das Produkt über Nacht. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge mittels eines Kapillarhebers befreit, getrocknet.

Ausbeute: 562 mg (2.82 mmol; 35%)

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$):

296 K : $\delta_{\text{H}} = -0.58$ (24 H)

243 K : $\delta_{\text{H}} = -0.39$ (4.8 H), -0.59 (19.2 H)

193 K : $\delta_{\text{H}} = -0.27$ (5.3 H), -0.63 (18.7 H)

XIV.1. Zirkon-haltiges Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (5b)

In einer 0.835 m etherischen Lösung von $n\text{-PrMgBr}$ wurde zusammen mit 221 ml vch (1.7 mol) und 200 mg (0.85 mmol) ZrCl_4 48 h unter Rückfluß gekocht. Nach beendeter Propen-Entwicklung wurde in die siedende Lösung 81 g (0.9 mol) 1.4-Dioxan in 100 ml Ether langsam zugetropft. Es fiel sofort $\text{MgBr}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$ aus. Nach der Zugabe wurde weitere 3 h unter Rückfluß gekocht, dann auf Raumtemp. abgekühlt und die Suspension über Nacht gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wurde die auf Halogenfreiheit überprüfte Lösung durch Abkondensieren des Lösungsmittels und des überschüssigen vch eingengt. Das zurückbleibende schwarze Öl wurde in Pentan/Ether (20:1) aufgenommen, wobei ein grauer Feststoff ausfiel. Dieser Feststoff wurde solange mit Pentan/Ether gewaschen bis ein hellgraues Pulver zurückblieb und die Waschlösung fast farblos war. Das so gewonnene hellgraue Pulver wurde im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 31.24 g (128.7 mmol; 31%)

$C_{16}H_{26}Mg$ (242.7) :	Ber. C 79.12 H 10.80 Mg 10.02
	Gef. C 78.38 H 11.06 Mg 10.41 Zr 0.1

Auf analoge Weise wurde mit $TiCl_4$ als Katalysator das gleiche Produkt mit einer Ausbeute von 8% und einem Titan-Gehalt von 0.2% erhalten.

XIV.2. Solvat- und übergangsmetallfreies Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (5)

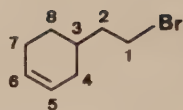
1-Brom-2-(3-cyclohexenyl)ethan (8)³⁷⁾

Zu einer Lösung von 67 ml (0.5 mol) vch in 560 ml thf wurden 0.4 ml $TiCl_4$ gegeben. Zu dieser hellgelben klaren Lösung wurden 5.3 g (0.37 mmol) $LiAlH_4$ in 100 ml thf langsam getropft. Die dabei entstandene schwarze Suspension wurde 12 h gerührt und anschließend auf $-78^{\circ}C$ gekühlt. 250 g (1.12 mol) im ÖPV getrocknetes $CuBr_2$ wurde bei dieser Temperatur portionsweise zugegeben. Über Nacht wurde auf Raumtemp. erwärmt; die dabei gelb-braun werdende Suspension wurde mit 50 ml verd. HCl hydrolysiert. Zur besseren Phasentrennung wurden nach 2 h 200 ml Ether zugesetzt. Die mit 0.2n HCl farblos gewaschene organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und zur Abtrennung von Cu-Spuren über eine neutrale Al_2O_3 -Säule gegeben. Das Lösungsmittel wurde unter Normaldruck abdestilliert. Als Rückstand blieb ein gelbes Öl, das im ÖPV fraktioniert destilliert wurde. Bei $55^{\circ}C$ und 1 mbar destillierte die Hauptfraktion des Produktes über.

Ausbeute: 33.36 g (0.176 mol; 35.2%); Reinheit 90% (GC)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1	3.47	t	2
3	1.27	m	1
5/6	5.66	m	2
2/4/7/8	1.72, 1.8, 2.06, 2.12	m	8



MS: m/z = 188 (M^+ , 5%), 109 (M-Br , 10%), 81 (C_6H_9 , 100%).

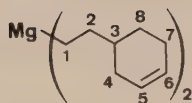
Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (5)

33.36 g (176.4 mmol) **8** in 30 ml Ether wurden zu 3.81 g (158.8 mmol) Magnesiumspänen, angeätzt mit einem Körnchen Iod, in 50 ml Ether getropft. Die Lösung wurde nach dem Zutropfen zur Vervollständigung der Reaktion unter Rückfluß gekocht und anschließend über Nacht gerührt. Die filtrierte Lösung wurde mit 250 ml Ether verdünnt (0.5 m), und unter Rückfluß wurden 15 ml Dioxan in 15 ml Ether innerhalb von ca. 6 h zugetropft. Es fiel sofort $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\text{MgBr}_2$ aus. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und anschließend abfiltriert. Die halogenfreie klare Lösung wurde im ÖPV soweit eingengt bis ein zähflüssiges Öl zurückblieb, das in Pentan suspendiert wurde. Hierbei schied sich das Produkt als farbloser Niederschlag ab. Das Produkt wurde zweimal mit Pentan gewaschen und 2 h im HV bei 50°C getrocknet. Ausbeute: 9.63 g (39.7 mmol; 45%)

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Mg}$ (242.7)	Ber. C 79.18	H 10.80	Mg 10.02
	Gef. C 78.78	H 11.06	Mg 10.14

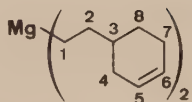
400 MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ THF)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1	-0.69	m	2
2-4/7,8	1.08, 1.21, 1.49, 1.82	m	7
5/6	5.57	m	2



75.5 MHz- ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ THF)

Kern	δ_{C}	Multipl.	J_{CH}
1	4.37	t	105
2	39.62	t	120
3	42.00	d	124
4	33.10	t	124
5/6	127.34	d	154
	128.51	d	154
7	26.79	t	125
8	29.87	t	126



IR (KBr) : 3010, 1650 und 650 ($\text{C}=\text{C}$); 450, 530, 560 ($\text{Mg}-\text{C}$) cm^{-1} .

Thermische Zersetzung von **5** :

767.1 mg (3.16 mmol) **5** wurden im HV mit einem Sandbad auf 250°C erhitzt. Nach 24 h war die zunächst farblose Substanz dunkelgrau, und 446.8 mg einer farblosen Flüssigkeit waren überkondensiert. Die gaschromatographische Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

395.4 mg (3.65 mmol) vch = 57.8% d.Th.

10.6 mg (0.09 mmol) echa = 1.5% d.Th.

10.5 mg (0.09 mmol) eche = 1.5% d.Th.

Der Rückstand zeigt im IR (KBr) die charakteristischen Banden für MgH_2 (1280, 980 und 570 cm^{-1} , alle Banden sehr breit).

XV. Untersuchungen zur Hydrierung von Bis(2-(3-cyclohexenyl)ethyl)magnesium (5)

Die Hydrierungen von 5 (übergangsmetall- und n-Donor-frei) wurden in verschiedenen Lösungsmitteln und mit Hilfe mehrerer Katalysatoren durchgeführt. Die Hydrierung erfolgte entweder unter Normaldruck an einer Bürette oder unter Druck in einem Autoklaven mit Glaseinsatz. Der Katalysator wurde wenn möglich abfiltriert. Im ÖPV wurden bei 40°C das Lösungsmittel und die Produkte, die bei der Spaltung der Mg-C-Bindung entstehen, abkondensiert. Waren nur wenig echa oder eche entstanden oder ergab die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes eine unterschiedliche Anzahl Mg-CH₂-Protonen und olefinischer Protonen, erfolgte die Pyrolyse des Rückstandes zwischen 170°C und 250°C im HV. Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch ermittelt, wobei Polysiloxansäulen (PS 240 oder OV-1) benutzt wurden. Alle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes 5.

XV.1. Einfluß von Cr, Ti oder Zr auf die Spaltung der Mg-C-Bindung

Zu einer Lösung von 372 mg (1.53 mmol) 5 in 5 ml thf und 15 ml Ether wurden 253 mg (0.92 mmol) Ni(cod)₂ gegeben. Bei Raumtemp. wurde unter Normaldruck Wasserstoff eingeleitet. Die Lösung nahm innerhalb von 20 h 175 ml H₂ (7.3 mol) auf. Bei 40°C wurden im ÖPV alle flüchtigen Komponenten abkondensiert. Im Kondensat wurden gaschromatographisch 206 mg (1.84 mmol) Cyclooctan (100% der Th.) (= 88 ml H₂) und 248 mg (2.2 mmol) echa (72%) (= 79 ml H₂) nachgewiesen. (siehe Kap. IV.1.). Da die Mg-C-Bindung auch in Abwesenheit der Metalle Ti, Zr oder Cr gespalten wurde, kann deren Einfluß auf die Mg-C-Bindungsspaltung in 5a vernachlässigt werden.

XV.2. Umsetzung von 5 mit Wasserstoff

Zu einer Lösung von 266.8 mg (1.09 mmol) 5 in 20 ml Ether wurde bei Raumtemp. Wasserstoff unter Normaldruck eingeleitet. Innerhalb von 24 h wurde keine Wasserstoffaufnahme beobachtet. (siehe Kap. IV.2.)

XV.3. Hydrierung von 5 in verschiedenen Lösungsmitteln

XV.3.1. Hydrierung von 5 in thf

5 wurde in ca 40 ml thf gelöst; anschließend wurde der Katalysator zugesetzt. Als Katalysatoren wurden die Verbindungen $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (1) $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (9), $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (10) und $(\text{d}^i\text{ppp})\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})$ (11)³⁹⁾ eingesetzt. Die Versuchsbedingungen und die gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten sind in der Tabelle 21 wiedergegeben.

Tab. 21: Hydrierung von 5 in thf mit Hilfe der Katalysatoren 1, 9, 8 und 10.

eingesetzte Menge			Reaktions- dauer (h)	H ₂ -Druck		Ausbeute (%)		
5	Kat	mmol		in bar	vch	eche	vcha	echa
3.87	1	0.14	24	38	1.8	7.4	-	0.3
			nach Pyrolyse		9.8	1.4	-	0.1
2.48	9	0.17	72	1	-	18.1	-	0.4
3.49	10	0.12	72	1	3.0	49.6	0.3	0.7
4.19	11	0.07	72	1	3.2	8.2	0.4	-

XV.3.2. Hydrierung von 5 in Ether

Einer Ether-Lösung (ca. 40 ml) von 5 wurden als Katalysatoren folgende Komplexe zugesetzt: Ni(cdt) (2), Ni(cod)₂ (1), NiMgH₂ (12) und Pd/C (5%) (13). Die Versuchsbedingungen und Ausbeuten sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

Tab. 22: Hydrierung von 5 in Ether mit Hilfe der Katalysatoren 2, 1, 11 und 12.
Fraktion 1: abkondensieren im ÖPV bei 40°C, Fraktion 2: Pyrolyse bei über 170°C im HV.

5	eingesetzte Menge		Reaktions- dauer (h)	H ₂ -Druck		Ausbeute (%)			Frak.
	Kat	mmol		in bar	vch	eche	vcha	echa	
8.27	2	0.57	24	30	49.1	5.0	0.2	9.5	2
2.05	2	1.20	72	1	-	-	-	53.0	1
4.6	1	0.38	16	50	-	4.45	-	30.5	1
					18.0	1.4	0.2	0.1	2
4.45	12	1.1	24	40	-	3.5	-	-	1
					42.3	2.5	0.4	0.9	2
4.45	13	0.1	3	50	-	2.9	-	32.8	1
					34.5	5.6	-	1.0	2

XV.3.3. Hydrierung von 5 in Gegenwart von tmeda

Die Hydrierung von 5 wurde in 30 ml Ether, in Gegenwart von 2 ml tmeda, mit Ni(cdt) als Hydrierkatalysator durchgeführt. Die Ergebnisse der beiden Versuche können der Tabelle 23 entnommen werden.

Tab. 23: Hydrierung von **5** in Gegenwart von tmeda in Ether mit Ni(cdt) (**2**) als Katalysator. Fraktion 1: abkondensieren im ÖPV bei 40°C, Fraktion 2: Pyrolyse des Rückstandes bei 200°C.

5	eingesetzte Menge		Reaktions- dauer (h)	H ₂ -Druck		Ausbeute (%)			Frak.
	Kat	mmol		in bar	vch	eche	vcha	echa	
4.97	2	1.67	120	1	-	47.7	-	5.3	1
					6.8	2.3	-	-	2
5.03	2	2.43	24	38	0.5	23.7	-	34.0	1
					3.2	1.6	0.3	0.2	2

XV.3.4. Hydrierung von **5** in n-Bu₂O

Die Hydrierung von **5**, gelöst in ca. 40 ml n-Bu₂O, wurde in Gegenwart der Katalysatoren Ni(cdt) (**2**), (tmeda)NiMe₂ (**14**) und (Ph₃P)₃RhCl (**15**) durchgeführt. Zunächst wurde das Lösungsmittel im HV bei 40°C abkondensiert (Fraktion 1) und dann der Rückstand im HV bei 250°C 16 h pyrolysiert (Fraktion 2). Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengefaßt.

Tab. 24: Hydrierung von **5** in $n\text{-Bu}_2\text{O}$ mit den Katalysatoren **2**, **14** und **15**. Fraktion 1: HV 40°C , Fraktion 2: HV 250°C .

eingesetzte Menge			Reaktions- dauer (h)	H_2 -Druck		Ausbeute (%)			Frak.
5	Kat	mmol		in bar	vch	eche	vcha	echa	
2.74	2	0.24	72	1	-	4.0	-	9.9	1
					17.8	12.4	-	-	2
1.93	2	0.22	24	80	-	2.4	-	30.4	2
2.49	14	0.13	24	1	61.2	6.5	-	15.9	2
4.4	14	1.0	24	60	-	22.3	-	32.7	1
3.26	15	0.06	24	60	-	22.0	-	2.0	1
					23.6	-	-	1.5	2

XV.3.5. Hydrierung von **5** in Gegenwart von MgCl_2

4.1 g (16.9 mmol) **5** wurden in 35.2 ml einer 0.48 m Lösung von MgCl_2 (16.9 mmol) gelöst und mit 150 mg Ni(cdt) versehen. In die Lösung wurde bei Raumtemp. Wasserstoff unter Normaldruck eingeleitet. Die Lösung nahm innerhalb von 24 h 180 ml (7.5 mmol) H_2 auf. Im ÖPV wurden alle bis 40°C flüchtigen Substanzen abkondensiert. Die gaschromatographische Analyse ergab: 43.8 mg (0.4 mmol) vch (1.2%), 118.6 mg (1.01 mmol) echa (3.0%) und 476.4 mg (4.3 mmol) eche (12.7%).

XV.3.6. Umsetzung von **5** mit AlMe_3

832.6 mg (3.5 mmol) **5** wurden in 50 ml Pentan und 15 ml Ether suspendiert und mit 0.35 ml (3.5 mmol) AlMe_3 versetzt. Die Lösung wurde von geringen Mengen unlöslicher Verunreinigungen abfiltriert. Aus dem farblosen Filtrat schieden sich bei -78°C wenige farblose Kristalle ab, die mit Hilfe eines Kapillarhebers von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und anschließend 3 h bei -30°C im ÖPV getrocknet wurden. Von der gesamten Menge wurde ein 80 MHz- ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 25°C aufgenommen. Dem Spektrum ist ein Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 1.76$ und ein Signal bei $\delta_{\text{H}} = 5.6$ zu entnehmen. Sich überlagernde Signale befinden sich bei $\delta_{\text{H}} = -1.1$ und zwischen $\delta_{\text{H}} = 1.0$ und 2.0 . Dem Signal bei $\delta_{\text{H}} = -1.76$ können die Methylgruppen am Aluminium zugeordnet werden. Das Signal bei $\delta_{\text{H}} = 5.6$ wird von den olefinischen Ringprotonen hervorgerufen. Die beiden Signale stehen im Intensitätsverhältnis von ungefähr 18:4.

XV.3.7. Hydrierung von **5** in Gegenwart von AlMe_3

Zu den Lösungen von **5** in Ether oder $n\text{-Bu}_2\text{O}$ tropfte man langsam 2 Moläquivalente AlMe_3 ; anschließend wurde der Katalysator $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (**1**) oder Pt/C (10%) (**17**) hinzugefügt. In weiteren Versuchen wurde **5** in Toluol oder $n\text{-Dodekan}$ suspendiert und dann das AlMe_3 zugetropft. Nach ca. 30 min lag eine klare Lösung vor, zu der die Katalysatoren $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (**15**) oder $\text{Ni}(\text{cdt})$ (**2**) gegeben wurden. Nach der Hydrierung wurde zunächst das Lösungsmittel und das AlMe_3 abgezogen (Fraktion 1) und dann der Rückstand im HV bei über 200°C pyrolysiert (Fraktion 2). Beide Fraktion wurde zur Abtrennung des AlMe_3 protolysiert und die organische Phase anschließend mit MgSO_4 getrocknet. Die eingesetzten Mengen und Ausbeuten sind der Tabelle 25 zu entnehmen.

Tab. 25: Hydrierung von **5** in Gegenwart von AlMe_3 mit Hilfe der Katalysatoren **1**, **17**, **15**, und **2** in verschiedenen Lösungsmitteln. Fraktion 1: Kondensat der Lösung; Fraktion 2: Kondensat der Pyrolyse.

5	eingesetzte Menge		Lm	Reaktions- dauer (h)	H_2 -Druck in bar	Ausbeute (%)				Frak.
	Kat	mmol				vch	eche	vcha	echa	
3.4	1	0.18	Et_2O	24	75	-	-	-	-	1
						13.5	6.3	0.1	0.2	2
4.3	17	0.025	Et_2O	18	70	-	-	-	-	1
						9.6	8.1	-	0.3	2
3.6	15	0.05	Bu_2O	18	50	-	-	-	-	1
						21.2	10.4	0.2	6.0	2
18.6	15	0.12	Tol	24	40	-	1.6	-	-	1
						35.2	3.5	-	-	2
11.3	2	2.1	C_{12}	24	40	-	18.3	-	14.3	1
						11.3	1.7	1.9	0.2	2

XV.4. Umsetzungen von Magnesiumdialkylen mit $\text{Ni}(\text{cdt})$

XV.4.1. Umsetzung von **5** mit $\text{Ni}(\text{cdt})$ in Ether

Eine etherische Lösung (20 ml) von 1.008 g (4.34 mmol) $\text{Ni}(\text{cdt})$ und 1.225 g (5.05 mmol) **5** wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt; anschließend wurden alle bis 40°C im ÖPV flüchtigen Substanzen abkondensiert. Im Kondensat konnten gaschromatographisch 355 mg (3.3 mmol) vch (46.6%) und 130 mg (1.09 mmol) eche (15.3%) nachgewiesen werden.

XV.4.2. Umsetzung von **5** mit Ni(cdt) in thf

Aus einer thf-Lösung wurden von 147.1 mg (0.6 mmol) Ni(cdt) und 179.5 mg (0.75 mmol) **5** nach wie oben durchgeführter Reaktion 62.7 mg (0.58 mmol) vch (38%) und 36.3 mg (0.33 mmol) eche (22%) abkondensiert.

XV.4.3. Umsetzung von **5** mit Ni(cdt) in Ether mit tmeda

340.2 mg (1.47 mmol) Ni(cdt) setzten innerhalb von 18 h aus 438.1 mg (1.81 mmol) **5** in 15 ml Ether und 1 ml tmeda als Lösungsmittel 48 mg (0.44 mmol) vch (12.3%) und 87.4 mg (0.8 mmol) eche (21.9%) frei. Zusätzlich konnten 49.8 mg (0.46 mmol) unterschiedliche Isomere des vch (14%) (durch GC/MS identifiziert) nachgewiesen werden.

XV.4.4. Umsetzung von **5** mit Ni(cdt) in thf mit tmeda

Die Reaktion von 275.7 mg (1.19 mmol) Ni(cdt) mit 383.7 mg (1.58 mmol) **5** in 15 ml thf und 1 ml tmeda setzte 123 mg (1.13 mmol) vch (36%) und 65 mg (0.59 mmol) eche (18.7%) frei.

XV.4.5. Umsetzung von Ni(cdt) mit **5b**

8.03 g (33.1 mmol) **5b** wurden in 60 g n-Bu₂O gelöst. In die tiefbraune Lösung wurde eine Lösung von 3.85 g (16.6 mmol) Ni(cdt) in 30 g n-Bu₂O gegeben. Im schwachen ÖPV wurde bei Raumtemp. die Lösung innerhalb von 5 h bis zur Trockene eingeeengt. Das Kondensat 01 wurde gaschromatographisch analysiert (Ausbeuten beziehen sich auf

eingesetzte Substanzmengen):

1. Kondensat 01: 1.90 g (17.6 mmol) vch (26.6%)
 99 mg (0.9 mmol) eche (1.3%)
 224 mg (1.4 mmol) cdt (8.4%)

Der erhaltenen Rückstand wurde erneut in $n\text{-Bu}_2\text{O}$ gelöst, über Nacht gerührt und anschließend wurden im ÖPV bei 60°C alle flüchtigen Substanzen abkondensiert (Kondensat 02). Die GC-Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

2. Kondensat 02: 1.90 g (17.6 mmol) vch (26.6%)
 386 mg (3.5 mmol) eche (5.3%)
 49 mg (0.3 mmol) cdd (1.8%) (1,5-Cyclododecadien)
 1.89 g (11.6 mmol) cdt (70.0%)

Der schwarze Rückstand wurde in Ether suspendiert und über eine D4-Fritte abfiltriert. Das Filtrat 03 ist schwarz und der schwarze Rückstand auf der Fritte ist metallisch glänzend. Vom Filtrat 03 wurde der Ether abkondensiert und der so erhaltene Rückstand 03 im HV getrocknet. Ausbeute: 2.522 g

Elementaranalyse: C 45.2 H 7.16 Mg 14.28 Ni 16.88 (2.04 Mg/Ni)

Die Probe enthält:

154.5 mg (6.4 mmol) Mg (19.3%)
186.6 mg (3.1 mmol) Ni (18.6%)

Die Protonolyse von 756.4 mg Rückstand 03 mit 10 ml 2-Ethylhexanol setzte 67 ml (2.66 mmol) H_2 und Spuren von Methan und Propan frei. Im Kondensat der Protonolyse wurden durch GC 234 mg (2.1 mmol) echa nachgewiesen. Pro Nickel sind somit 1.2 Moläquiv. H_2 freigesetzt worden und 0.97 Moläquiv. H_2 auf die Ringdoppelbindung im eche übertragen worden. Die gesamte freigewordene Wasserstoffmenge

betrug 2.17 Moläquiv./Ni. Zusätzlich wurden 0.97 C₈-KW/Ni freigesetzt. Insgesamt enthielt die Probe 03 3.0 mmol (4.5% der eingesetzten Menge 5b) eche.

80 MHz-¹H-NMR-Spektrum ([D₈]THF): Neben sich überlagernden Signalen im KW-Bereich zwei Signale bei $\delta_{\text{H}} = 0.6$ (MgCH₂) und $\delta_{\text{H}} = 5.59$ (=CH).

Der etherunlösliche Rückstand wurde in thf suspendiert und abfiltriert. Das Filtrat 04 wurde bis zur Trockene eingengt. Ausbeute: 994.5 mg

Elementaranalyse: C 42.70 H 6.30 Mg 14.41 Ni 17.48 (1.99 Mg/Ni)

Die Probe enthält:

143.3 mg (5.9 mmol) Mg (17.8%)

173.8 mg (2.96 mmol) Ni (17.8%)

Die Protonolyse von 544.6 mg 04 mit 10 ml 2-Ethylhexanol setzte 83.5 ml (3.48 mmol) H₂ und 0.18 ml Ethan sowie Spuren von Methan und Propan frei. Im Kondensat wurden durch GC 74.5 mg (0.66 mmol) echa nachgewiesen. Insgesamt wurden 2.55 H₂/Ni und 0.4 C₈-KW/Ni freigesetzt. Die Probe 04 enthielt insgesamt 1.2 mmol C₈-KW, dies entspricht 1.8% der eingesetzten Menge 5b. Im 80 MHz-¹H-NMR-Spektrum sind die gleichen Signale, wie für den ether-löslichen Rückstand 03 vorhanden.

Der vollständig unlösliche Rückstand 05 wurde am HV getrocknet. Ausbeute: 1.56 g

Elementaranalyse: C 24.70 H 4.40 Mg 24.14 Ni 28.29 (2.06 Mg/Ni)

Die Probe enthält:

375.6 mg (15.45 mmol) Mg (46.7%)

440.0 mg (7.5 mmol) Ni (45.2%)

Die Protonolyse von 393 mg 05 mit 10 ml 2-Ethylhexanol setzte 63 ml (2.62 mmol) H₂, 0.7 ml Ethan und Spuren von Methan und Propan frei. Im Kondensat wurden durch GC 25.8 mg (0.23 mmol) echa nachgewiesen. Aus der Probe sind insgesamt 1.5 H₂/Ni und 0.1 C₈-KW/Ni freigesetzt worden. Die Probe enthielt 0.83 mmol C₈-KW

(1.2% der eingesetzten Menge **5b**). Die Substanz ist nach einem Röntgenpulverdiagramm amorph.

Bei einer NDTV⁴⁴⁾ wurden 941.5 mg der Substanz **05** unter Argon mit 1 grad/min auf 500°C erhitzt. Insgesamt wurden 180 ml Gas frei, in dem 15.48 ml (0.65 mmol) H₂ (0.14 H₂/Ni), 37.8 ml (1.57 mmol) Methan (0.34 CH₄/Ni) und jeweils 4.68 ml (0.19 mmol) Ethan und Butan (0.04 Ethan bzw. Butan/Ni) nachgewiesen wurden. Die durch NDTV erhaltene Substanz **06** nahm unter Normaldruck bis zu einer Temperatur von 200°C keinen Wasserstoff auf. Nach einem Röntgenpulverdiagramm ist die Substanz amorph.

Die Geasambilanz des Versuchs zeigte einen Wiederfindungsanteil von:

84% Mg, 82% Ni, 67% C₈-KW und 82% cdt.

XV.4.6. Umsetzung von Ni(cdt) mit MgEt₂ (**30a**) in Ether

Eine etherische Lösung von 1.15 g (4.95 mmol) Ni(cdt) und 411.3 mg (4.99 mmol) MgEt₂ setzte innerhalb von 18 h 39.5 ml (1.65 mmol) Ethan und 39.3 ml (1.63 mmol) Ethen frei. Ausbeute jeweils 16%.

XV.4.7. Umsetzung von Ni(cdt) und MgPr₂ (**31a**) in Ether

Aus einer etherischen Lösung von 342.1 mg (1.48 mmol) Ni(cdt) und 5 mmol MgPr₂ (6 ml einer 0.83 m etherischen Lösung) entwichen innerhalb von 18 h 40 ml (1.6 mmol) Propen (16%) und 20.2 ml (0.84 mmol) Propan (8%).

XV.4.8. Umsetzung von Ni(cdt) mit (tmeda)MgPr₂ (31) und Ethen

Zu einer Lösung von 1.17 g (5.1 mmol) (tmeda)MgPr₂ in 10 ml thf wurden 30 mg Ni(cdt) gegeben und bei -78°C 324 ml (13.2 mmol) Ethen eingeleitet. Die Lösung wurde auf 0°C erwärmt und nach 30 min wurde die überstehende Gasphase abgezogen, die 1.6 ml (0.07 mmol) Propan (0.7%), 39 ml (1.62 mmol) Propen (15.9%) und 256 ml Ethen (79%) enthält. Die Protonolyse mit BuOH/H₂SO₄ lieferte 179 ml (7.1 mmol) Propan (70%), 5.3 ml (0.22 mmol) Propen (2.2%) und 50.2 ml (2.1 mmol) Ethan (20.5%).

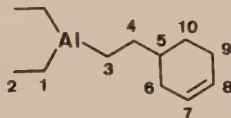
XVI.1. (2-(3-Cyclohexenyl)ethyl)(diethyl)aluminium (18)

Nach K. Ziegler¹⁹⁾ erhält man durch Zutropfen von 25.83 g (300 mmol) HAlEt₂ zu 32.45 g (300 mmol) vch bei 80°C quantitativ die Additionsverbindung 18.

C₁₂H₂₃Al (194.3) Ber. C 74.18 H 11.93 Al 13.89
Gef. C 74.33 H 11.84 Al 13.74

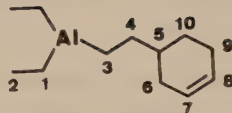
400 MHz-¹H-NMR ([D₈]THF, 25°C)

Kern	δ _H	Multipl.	Int.
1	-0.22	q	4
2	0.98	t	6
3	-0.15	t	2
4/10	1.33	m	4
5	1.14	m	1
6/6'	1.56	m	1
	2.11	m	1
7/8	5.60	m	2
9	2.0	m	2



100.6 MHz- ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, 25°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	J_{CH} Hz
1	0.89	t	112
2	8.83	q	126
3	6.54	t	112
9	25.77	t	126
4/6/10	28.79	t	125
	31.88	t	125
	32.41	t	124.5
5	38.49	d	124
7/8	127.00	d	
	127.33	d	



XVI.2. Hydrierung von 18

Die Hydrierung von 18 erfolgte in Pentan oder Toluol als Lösungsmittel mit einem Wasserstoffdruck von über 60 bar. Als Katalysatoren wurden NiMg_2H_2 (12)⁴⁰⁾, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (15) und Raney-Nickel (19) verwendet. Nach der Hydrierung wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Es wurden ca. 50 mg $\text{Ni}(\text{cdt})$ zugesetzt und bei -10°C Ethen eingeleitet. Nach Beendigung der Ethen-Aufnahme wurden das Toluol und die entstandenen Produkte zwischen -30 und -20°C im HV abkondensiert. Die Versuchsbedingungen, die eingesetzten Substanzmengen und die Ausbeuten sind in der Tabelle 26 zusammengefaßt.

Tab. 26: Hydrierung von **18** mit Hilfe der Katalysatoren NiMg_2H_2 (**12**), $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (**15**) und Raney-Nickel (**19**).

18	Kat.		H_2 -Druck	Lm	Temp.	aufgenom.	Ausbeute (%)	
mmol	mmol		in bar		$^{\circ}\text{C}$	C_2H_4 , mmol	vcha	vch
29.12	11	1.24	66	Pen.	25	38.1	10.45	56.5
7.8	15	0.07	60	Tol.	50	12.1	0.4	66.0
20.8	19	4.3	75	Pen.	25	20.8	30.6	14.8
20.9	19	5.0	80	Pen.	50	24.0	19.0	38.8

XVII. Umsetzungen von Nickel(0)-Komplexen mit Grignard-Verbindungen

XVII.1. Umsetzung von $\text{Ni}(\text{cdt})$ mit CH_3MgBr

a) Zu einer etherischen Lösung von 497 mg (2.14 mmol) $\text{Ni}(\text{cdt})$ wurden bei -78°C 1.2 ml einer 4m Lösung von CH_3MgBr (4.8 mmol) gegeben. Die Grignard-Verbindung fiel sofort aus. Beim Erwärmen auf Raumtemp. löste sich CH_3MgBr wieder auf, und es entstand eine klare rote Lösung, aus der beim Abkühlen auf -78°C $\text{Ni}(\text{cdt})$ und die Grignard-Verbindung unverändert auskristallisierten.

b) Zu einer Lösung von 1.6 ml einer 4m Lösung CH_3MgBr (6.4 mmol) in insgesamt 40 ml Ether wurden bei -78°C 543 mg (2.34 mmol) $\text{Ni}(\text{cdt})$, gelöst in 10 ml Ether, langsam getropft. Es fand keine erkennbare Reaktion statt. Beide Verbindungen kristallisierten innerhalb von 2 h unverändert wieder aus.

XVII.2. Umsetzung von Ni(cdt) mit PhMgBr

Zu einer Lösung von 732.7 mg (3.16 mmol) wurden 6.5 ml (3.32 mmol) einer etherischen Lösung von PhMgBr bei -30°C gegeben. Es fand keine erkennbare Reaktion statt. Nach drei Tagen bei Raumtemp. fiel wenig elementares Nickel aus.

XVII.3. Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit CH_3MgBr

Eine aus 1.31 g (5.66 mmol) Ni(cdt) in 15 ml Ether hergestellte Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ wurde zusammen mit 1.55 ml einer 4m Lösung CH_3MgBr (6.2 mmol) bei -30°C abfiltriert. Bei -78°C kristallisierten weiße Kristalle aus, die mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit wurden (Nickel-Nachweis negativ). Aus der Mutterlauge kristallisierten über Nacht feine gelbe Kristalle, die auf gleichem Weg isoliert, mit kaltem Pentan gewaschen und bei -50°C im ÖPV getrocknet wurden. Ausbeute: 266 mg
Elementaranalyse: C 40.78 H 8.12 Br 20.78 Ni 15.32 Mg 6.46 (0.98 Mg/Ni)

Im 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum waren neben Signalen für Ether und $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ ($\delta_{\text{H}} = 3.14$) drei kleine Singulets bei $\delta_{\text{H}} = -0.16, -0.53$ und -1.70 vorhanden.

XVII.4. Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit PhMgBr

Eine aus 1.446 g (6.32 mmol) Ni(cdt) in 20 ml Ether hergestellte Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ wurde zusammen mit 7.4 ml einer 0.85 m etherischen Lösung (6.29 mmol) PhMgBr bei -30°C abfiltriert. Aus der klaren gelben Lösung fielen beim Abkühlen auf -78°C weiße Kristalle aus, die wie oben beschrieben abgetrennt wurden. Aus der Mutterlauge kristallisierten über Nacht kleine gelbe Kuben, die zweimal mit Pentan

gewaschen und bei -40°C im ÖPV getrocknet wurden. Ausbeute: 337 mg

Elementaranalyse: C 49.95 H 7.95 Br 10.36 Ni 18.08 Mg 6.07 (1.23 Ni/Mg)

Im $400\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren 8 Signale für Phenylprotonen und ein aufgespaltenes Signal für komplexiertes Ethen ($\delta_{\text{H}} = 1.88$ und 1.77) vorhanden.

XVIII. Nickel(0)-Komplexe mit Magnesiumdiorganyle

XVIII.1. Umsetzung von Ni(cdt) mit (tmeda)MgMe₂

a) Zu einer Lösung von 1.2 g (5.12 mmol) Ni(cdt) in 10 ml Ether tropfte man bei 0°C eine Lösung von 884 mg (5.2 mmol) (tmeda)MgMe₂ in 10 ml Ether. Aus der klaren roten Lösung kristallisierte bei -78°C Ni(cdt) unverändert aus.

b) Bei -78°C wurde in eine Lösung 840 mg (4.94 mmol) (tmeda)MgMe₂ in 35 ml Ether eine 0°C warme etherische Lösung (10 ml) von 1.15 g (4.96 mmol) Ni(cdt) langsam getropft. Die Lösung blieb rot und nach 1 h kristallisierte Ni(cdt) aus.

XVIII.2. Umsetzung von Ni(cdt) mit (C₄H₈O₂)MgPh₂

Eine Lösung von 1.62 g (6.97 mmol) Ni(cdt) in 15 ml Ether wurde zusammen mit einer Lösung von 1.99 g (7.46 mmol) (C₄H₈O₂)MgPh₂ in 15 ml Ether bei -30°C abfiltriert. Aus der dunkelroten klaren Lösung kristallisierte bei -78°C Ni(cdt) aus. Beim Erwärmen auf Raumtemp. fand keine erkennbare Reaktion statt.

XVIII.3. Komplexe aus $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ und $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$

XVIII.3.1. (Diethylether)(methyl)(μ -methyl)magnesium-bis(ethen)nickel(0) (38a)

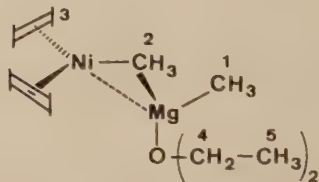
Eine aus 1.295 g (5.58 mmol) 95proz. Ni(cdt) und Ethen hergestellte Lösung von Tris(ethen)nickel(0) in 30 ml Pentan wurde auf einer D4-Kühlmantelfritte unterhalb -50°C mit einer Lösung von 335.4 mg (6.16 mmol) $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ (29a) in 10 ml Ether versetzt. Durch Filtration wurden geringe Mengen schwerlöslicher Verunreinigungen abgetrennt. Aus dem klaren gelben Filtrat schieden sich bei -78°C im Verlauf mehrerer Tage feine blaßgelbe Kristalle ab. Die Substanz wurde mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei -40°C im ÖPV getrocknet. Ausbeute 460 mg (38%).

Die Festsubstanz zersetzte sich bei -30°C und ist in Pentan nicht, Ether und Toluol mäßig und thf sehr gut löslich.

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{MgNiO}$ (245.3)	Ber. C 49.36	H 9.94	Mg 9.99	Ni 24.13
	Gef. C 49.30	H 9.86	Mg 9.87	Ni 24.16

200 MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -30°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1	-1.71	s	3
2	-0.17	s	3
3	2.17	s	8
4	3.37	q	4
5	1.11	t	6



XVIII.3.2. Bis(tetrahydrofuran)(methyl)(μ -methyl)magnesium-bis(ethen)nickel(0) (38b)

Reaktionsdurchführung wie für 38a, jedoch mit 1.269 g (5.5 mmol) Ni(cdt) und 307 mg (5.6 mmol) $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ unter Zugabe von 2 ml thf. Im Verlauf mehrerer Tage kristallisierten blaßgelbe Kuben, die wie 38a isoliert wurden.

Ausbeute 1.21 g (70%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{MgNiO}_2$ (313.4)

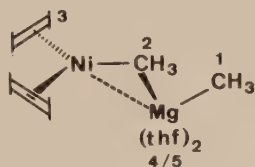
Ber. C 53.65 H 9.65 Mg 7.76 Ni 18.73

Gef. C 53.44 H 9.54 Mg 7.94 Ni 18.78

80 MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, -60°C)

25.3 MHz- ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -80°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.	δ_{C}
1	-0.98	s	3	-14.2
2	0.35	s	3	-11.6
3	2.66	s	8	47.38
4	1.10	m	8	
5	3.26	m	8	



XVIII.3.3. (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)(methyl)(μ -methyl)magnesium-bis(ethen)nickel(0) (38c)

Eine aus 3.51 g (14.92 mmol) 95proz. Ni(cdt) und Ethen hergestellte Lösung von Tris(ethen)nickel(0) in 20 ml Ether wurde auf einer D4-Kühlmantelfritte unterhalb 0°C mit einer Lösung von 2.528 g (14.92 mmol) (tmeda) $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ in 15 ml Ether versetzt. Durch Filtration in eine auf -20°C gekühlte Vorlage wurden feine schwerlösliche Verunreinigungen abgetrennt. Aus dem gelben Filtrat kristallisierten unterhalb -20°C langsam

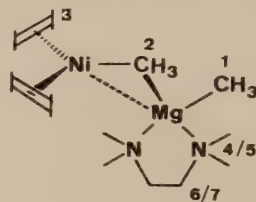
gelbe Nadeln, die nach Vervollständigung der Kristallisation bei -78°C mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei -30°C im ÖPV getrocknet wurden. Ausbeute 3.16 g (74%).

Die Substanz zersetzt sich bei 0°C in wenigen Minuten; sie löst sich in kaltem Ether wenig, in Toluol mäßig und in thf sehr gut.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{MgN}_2\text{Ni}$ (285.4)	Ber. C 50.50	H 10.60	Mg 8.52	N 9.82	Ni 20.57
	Gef. C 50.56	H 10.45	Mg 8.52	N 9.88	Ni 20.67

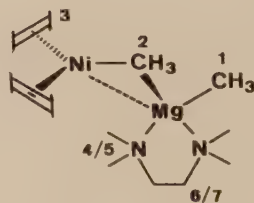
200 MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -50°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1	-0.99	s	3
2	0.32	s	3
3	2.58	s	8
4/5	1.78	s	3
	1.50	s	3
6/7	1.23	m	2
	1.50	m	2



75.5 MHz- ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -30°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	J_{CH} Hz
1	-11.81	q	106
2	-10.77	q	114
3	47.85	t	154
4/5	46.72	q	137
	46.15	q	136
6/7	55.51	t	135



IR (KBr; -40°C): 1180 (C_2H_4); 440, 480, 510, 530 (Mg-C) cm^{-1} .

Thermische Zersetzung von 38c:

452 mg (1.58 mmol) Substanz setzten bei 80°C 2.13 mmol Ethen (1.35 C₂H₄/Ni) sowie 0.19 mmol Ethan (0.12 C₂H₆/Ni) und 0.92 mmol Methan (0.58 CH₄/Ni) frei.

Umsetzung von 38c mit cot:

Aus 376 mg (1.32 mmol) 38c wurden mit 10 ml cot neben geringen Mengen Methan und Ethan 2.15 mmol Ethen (1.63 C₂H₄/Ni) freigesetzt.

Protolyse von 38c: Bei der protolytischen Zersetzung von 308 mg (1.08 mmol) 38c mit BuOH/verd. H₂SO₄ entstanden 1.73 mmol einer Mischung Ethen/Ethan (1.60 C₂H_n/Ni) sowie 1.93 mmol Methan (1.79 CH₄/Ni).

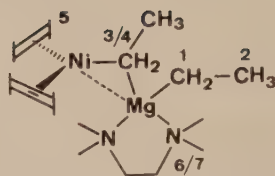
XVIII.4. (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(ethyl)(μ-ethyl)magnesium-bis(ethen)-nickel(0) (39)

Reaktionsdurchführung wie für 38c, jedoch mit 2.32 g (10.0 mmol) Ni(cdt) und mit 1.95 g (9.83 mmol) (tmeda)Mg(C₂H₅)₂ als Organomagnesium-Komponente und Filtration der Reaktionlösung bei -30°C. Bei -78°C schieden sich gelbe kubische Kristalle ab, die man wie 38c isoliert. Ausbeute 2.6 g (82%). Die Substanz zersetzt sich ab -10°C. Die Löslichkeiten sind wie für 38c.

C ₁₄ H ₃₄ MgN ₂ Ni (313.5)	Ber. C 53.64	H 10.93	Mg 7.76	N 8.94	Ni 18.73
	Gef. C 53.66	H 11.08	Mg 7.86	N 8.75	Ni 18.58

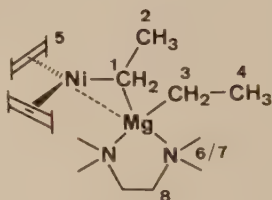
400 MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_{10}]\text{-Ether}$, -80°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1	-0.65	q	2
2	1.27	t	3
3/4	0.74	s	5
5	1.97	d	8
6/7	2.13	br	16
	2.32		



75.5 MHz- ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -30°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	J_{CH} Hz
1	-0.52	t	113
2	15.68	q	121
3	1.67	t	105
4	11.39	q	125
5	46.3	t	
6/7	46.36	q	
	46.05	q	
8	55.50	t	



Thermische Zersetzung von **39**:

Aus 528 mg (1.68 mmol) **39** wurden bei 80°C 3.80 mmol Ethen ($2.26 \text{ C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$) und 1.67 mmol Ethan ($1.00 \text{ C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$) freigesetzt.

Umsetzung von **39** mit cot:

348 mg (1.11 mmol) Substanz lieferte bei der Umsetzung mit cot 3.41 mmol Ethen ($3.07 \text{ C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$) sowie 0.49 mol Ethan ($0.44 \text{ C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$). Die Umsetzung von **39** (1.73 mmol) mit P(OPh)_3 führte zur Freisetzung von 1.11 mmol Ethan ($0.64 \text{ C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$) und 2.88 mmol Ethen ($1.68 \text{ C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$).

Protolyse von **39**:

Die Protolyse von 622 mg (1.98 mmol) Substanz ergab neben 1.01 mmol Ethen ($0.51 \text{ C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$) 4.56 mmol Ethan ($2.30 \text{ C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$).

XVIII.5. (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(propyl)(μ -propyl)magnesium-bis-(ethen)nickel(0) (**40**)

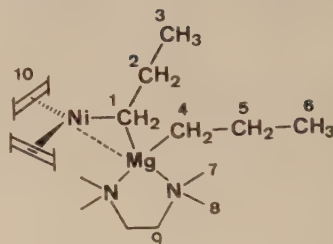
Reaktionsdurchführung wie für **38c**. Reaktionsansatz: 1.31 g (5.63 mmol) Ni(cdt) und 1.283 g (5.66 mmol) $(\text{tmeda})\text{Mg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$ in 30 ml Ether. Die Filtration erfolgte bei -78°C . Bei -78°C schieden sich aus dem klaren gelben Filtrat im Verlauf von 3 d gelbgrüne Kristalle ab, die man wie **38c** isolierte und bei -50°C im Hochvakuum trocknete. Ausbeute 1.48 g (77%). **40** zersetzt sich als Festsubstanz und in Lösung bereits ab -30°C .

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{MgN}_2\text{Ni}$ (341.5)	Ber. C 56.27 H 11.22 Mg 7.12 N 8.20 Ni 17.19
	Gef. C 56.21 H 11.40 Mg 7.02 N 8.25 Ni 17.04

$^1\text{H-NMR}$: in $[\text{D}_8]\text{THF}$, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ und $[\text{D}_{10}]\text{Ether}$ breite, sich überlagernde Signale.

75.5 MHz- ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -30°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	J_{CH} Hz
1	11.94	t	113
4	15.75	t	104
2/4	21.44	t	127
	25.42	t	121
3/6	21.72	q	124
	25.28	q	123
7	46.08	q	136
8	46.49	q	136
9	55.48	t	135
10	46.4	t	153



Thermische Zersetzung von **40** :

584 mg (1.71 mmol) Substanz ergaben bei 80°C 2.85 mmol Propen ($1.67 \text{ C}_3\text{H}_6/\text{Ni}$), Spuren Propan sowie jeweils 0.50 mmol Ethen und Ethan ($0.29 \text{ C}_2\text{H}_4$ bzw. $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$).

Umsetzung von **40** mit cot:

Aus 600 mg (1.76 mmol) Substanz wurden mit cot 3.51 mmol Ethen ($1.99 \text{ C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$) sowie 0.69 mmol Propen ($0.40 \text{ C}_3\text{H}_6/\text{Ni}$) und 0.39 mmol Propan ($0.20 \text{ C}_3\text{H}_8/\text{Ni}$) freigesetzt.

Protolyse von **40**:

Die Protolyse von 735 mg (2.15 mmol) **40** lieferte 3.54 mmol Propan ($1.65 \text{ C}_3\text{H}_8/\text{Ni}$) sowie 1.16 mmol Ethan ($0.54 \text{ C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$) und 1.93 mmol Ethen ($0.90 \text{ C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$).

XVIII.6.1. Bis(tetrahydrofuran)(phenyl)(μ -phenyl)magnesium-bis(ethen)nickel(0) (41b)

Reaktionsdurchführung wie für 38c. Reaktionsansatz: 944.6 mg (4.06 mmol) Ni(cdt) und 980 mg (3.67 mmol) $(C_4H_8O_2)Mg(C_6H_5)_2$ in 15 ml Ether und 2 ml thf. Aus der bei $-50^\circ C$ filtrierten klaren gelben Lösung kristallisierten beim langsamen Abkühlen auf $-78^\circ C$ über Nacht gelbe verwachsene Nadeln, die wie beschrieben isoliert und bei $-50^\circ C$ im Hochvakuum getrocknet wurden. Ausbeute 1.14 g (71%).

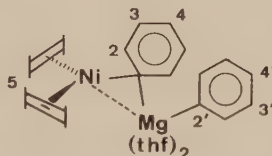
$C_{24}H_{34}MgNiO_2$ (437.6)

Ber. C 65.88 H 7.83 Mg 5.56 Ni 13.42

Gef. C 65.93 H 7.86 Mg 5.68 Ni 13.30

80 MHz- 1H -NMR ($[D_8]THF$, $-30^\circ C$)

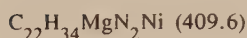
Kern	δ_H	Multipl.	Int.
2	7.65	m	2
2'	7.35	m	2
3/4	6.8	m	3
3'/4'	6.45	m	3
5	1.87	s	8



XVIII.6.2. (N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin)(phenyl)(μ -phenyl)magnesium-bis(ethen)nickel(0) (41c)

Eine aus 2.107 g (9.08 mmol) Ni(cdt) in Ether hergestellte Lösung von Tris(ethen)-nickel(0) wurde zusammen mit einer Lösung von 1.22 g (4.1 mmol) $(tmeda)Mg(C_6H_5)_2$ in insgesamt 400 ml Ether unterhalb $-50^\circ C$ abfiltriert. Aus dem klaren gelben Filtrat fielen bei $-78^\circ C$ nach 3 d feine gelbe Kristalle aus, die wie üblich isoliert, zweimal mit

kaltem Pentan gewaschen und bei -40°C zwei h im ÖPV getrocknet wurden. Ausbeute: 454 mg (1.1 mmol; 27%).

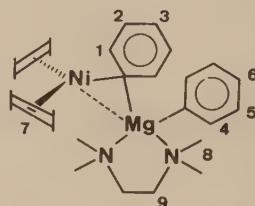


Ber. C 64.52 H 8.37 Mg 5.94 N 6.84 Ni 14.34

Gef. C 64.38 H 8.47 Mg 6.04 N 6.92 Ni 14.22

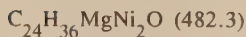
200 MHz- ^1H -NMR (CD_3I /THF, -80°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1	7.57	d	2
2	6.59	t	2
3	6.38	t	1
4	7.40	d	2
5	6.89	t	2
6	6.77	t	1
7	1.82	s	8
8	2.14	s	12
9	2.27	s	4



XVIII.7. (Diethylether)bis(μ -phenyl)magnesium-bis[di(ethen)nickel(0)] (42)

Reaktionsdurchführung wie für 38c. Reaktionsansatz: 2.051 g (8.84 mmol) Ni(cdt) und 1.23 g (4.6 mmol) $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in 40 ml Ether. Aus der bei -78°C filtrierten klaren, zitronengelben Lösung schieden sich kleine gelbe Kristalle ab, die man wie 38c isolierte und bei -60°C im Hochvakuum trocknete. Ausbeute 1.54 g (64%).

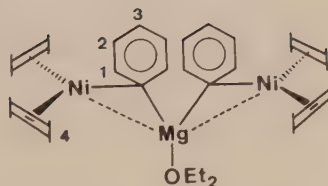


Ber. C 59.77 H 7.52 Mg 5.04 Ni 24.35

Gef. C 59.62 H 7.60 Mg 5.10 Ni 24.46

200 MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1	7.64	d	4
2	6.64	t	4
3	6.45	m	2
4	1.85	d	16



Zusätzlich Signale einer unverbrückten Ph-Gruppe ($\delta_{\text{H}}=7.42$, 6.91 und 6.85) und von freiem $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ ($\delta_{\text{H}} = 3.14$). In Lösung lagen der zweifach und der einfach verbrückte Komplex (**42** bzw. **41b**) im Verhältnis 1:1 vor.

Umsetzung von **42** mit $\text{P}(\text{OPh}_3)_3$:

574 mg (1.2 mmol) Substanz in 10 ml thf setzten bei der Zugabe von 5 ml $\text{P}(\text{OPh}_3)_3$ 3.04 mmol Ethen ($2.55 \text{ C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$) frei.

XVIII.8. (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(3-butenyl)(1- μ -3-butenyl)magnesium-bis-(ethen)nickel(0) (**43**)

Reaktionsdurchführung wie für **38a**, aber mit 1.25 g (5.00 mmol) (tmeda)- $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ als Organomagnesium-Komponente. Feine gelbe Kristalle, die man nach dem Waschen mit Pentan bei -70°C im Hochvakuum trocknete. Ausbeute 1.10 g (60%). Die Substanz zersetzt sich ab -60°C .

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{MgN}_2\text{Ni}$ (365.5)	Ber. C 59.15	H 10.48	Mg 6.65	N 7.66	Ni 16.06
	Gef. C 58.96	H 10.60	Mg 6.67	N 7.90	Ni 15.98

IR (KBr): 1615 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{CH}$)

XIX.1. (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)bis(acetylacetonato)nickel(II) (52)

Eine Suspension von 62.35 g (242 mmol) $\text{Ni}(\text{acac})_2$ in 400 ml Pentan wurde mit 50 ml (330 mmol) tmeda über Nacht gerührt, so daß eine fast klare Lösung entstand. Aus der von geringen Mengen unlöslicher Verunreinigungen abfiltrierten blaugrünen Lösung kristallisierten bei -78°C blaue Quader, die mit Hilfe eines Kappilarhebers von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und 2 h im ÖPV getrocknet wurden. Aus der eingeengten Mutterlauge ließ sich weiteres Produkt isolieren. Die Gesamtausbeute betrug 71.8 g (79.3%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$ (373.1)	Ber. C 51.50 H 8.10 N 7.51 Ni 15.73
	Gef. C 51.40 H 7.95 N 7.89 Ni 16.10

MS: m/z (%) = 372 (1, M^+), 273 (10, $\text{M}^+ - \text{acac}$), 157 (10, Niacac), 58 (100).

Das IR-Spektrum stimmt mit den in der Literatur¹²⁶⁾ angegebenen Daten überein.

XIX.2. (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)bis(trimethylaluminium) (44)

In eine Lösung von 4.325 g (60 mmol) AlMe_3 in 70 ml Pentan wurde bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 3.48 g (30 mmol) tmeda in 30 ml Pentan langsam getropft. Der ausfallende farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und 2 h im ÖPV getrocknet. Ausbeute: 5.86 g (22.5 mmol; 75%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{Al}_2\text{N}_2$ (260.38)	Ber. C 55.35 H 13.16 Al 20.72 N 10.76
	Gef. C 54.88 H 13.20 Al 20.85 N 10.56

80 MHz- ^1H -NMR-Spektrum:

$[\text{D}_8]\text{Toluol}$: $\delta_{\text{H}} = 2.51$ (4H, NCH_2), 1.86 (12H, NCH_3), -0.63 (18H, AlCH_3).

$[\text{D}_8]\text{THF}$: Es bildet sich das thf-Addukt: $\delta_{\text{H}} = -0.96$ (18H, AlCH_3); daneben Signale von freiem tmeda.

XIX.3. (Ethoxy)(dimethyl)aluminium

In eine bei 0°C hergestellte Lösung von 7.2 g (100 mmol) AlMe_3 in 30 ml Ether wurde eine Lösung von 7.6 g (100 mmol) Ethanol in 20 ml Ether bei 0°C langsam getropft. Nach dem Abdestillieren des Ethers unter Normaldruck blieb das Produkt als farbloses etherfreies Öl zurück, das ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde.

XX.1. (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)(dimethyl)nickel(II) (14)

a) aus $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{acac})_2$ und $(\text{tmeda})\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$

14.264 g (38.22 mmol) $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{acac})_2$ und 6.54 g (38.36 mmol) $(\text{tmeda})\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ wurden bei -30°C in 300 ml Toluol gelöst. Die zunächst blaue Reaktionslösung wurde bei -10° innerhalb von 4 h dunkelrot. Aus der klaren durch Filtration von wenig schwerlöslichen Nebenprodukten befreiten Lösung kristallisierte das Produkt zwischen -30 und -78°C in feinen gelben Kristallen. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, gewaschen und bei Raumtemp. 2 h im ÖPV getrocknet. Ausbeute 6.56 g (32 mmol; 83%).

b) aus $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{acac})_2$ und $(\text{AlMe}_3)_2\text{tmeda}$

In eine Lösung von 6.34 g (17.0 mmol) $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{acac})_2$ in 50 ml Ether wurden 2.2 g (8.5 mmol) $(\text{AlMe}_3)_2\text{tmeda}$, gelöst in 20 ml Ether, bei -30°C gegeben. Nach 10 h bei -10°C wurde die gelbe Lösung abfiltriert und bei -78°C das Produkt auskristallisiert. Ausbeute: 1.6 g (7.8 mmol; 46%)

c) aus $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{acac})_2$ und EtOAlMe_2

Zu einer Lösung von 3.5 g (9.4 mmol) $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{acac})_2$ in 40 ml Ether wurden 1.9 g (18.8 mmol) EtOAlMe_2 , gelöst in 20 ml Ether, bei -30°C gegeben. Die weitere Versuchsdurchführung erfolgte nach Vorschrift b). Ausbeute: 0.886 g (4.3 mmol; 46%).

Das Produkt wurde zur vollständigen Abtrennung der Nebenprodukte $(\text{tmeda})\text{Mg}(\text{acac})_2$ bzw. $\text{Al}(\text{acac})_3$ aus Ether umkristallisiert. Die Verbindung **14** ist in Toluol und Ethern bei Raumtemp. gut löslich. Zersetzungspunkt: 79°C .

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Ni}$ (204.99)

Ber. C 46.88 H 10.82 N 13.67 Ni 28.64

Gef. C 46.75 H 10.72 N 13.66 Ni 28.83

80 MHz- ^1H -NMR :

$[\text{D}_8]\text{THF}$: $\delta_{\text{H}} = 2.30$ (12H, NCH_3), 2.29 (4H, NCH_2), -1.32 (6H, NiCH_3);

$[\text{D}_8]\text{Toluol}$: $\delta_{\text{H}} = 1.96$ (12H, NCH_3), 1.49 (4H, NCH_2), -0.67 (6H, NiCH_3).

75 MHz- ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta_{\text{C}} = 59.5$ (t. 2C, NCH_2), 47.4 (q. 6C, NCH_3), -13.6 (q. 2C, NiCH_3).

Umsetzung von **14** mit EtOH:

20 ml Ethanol setzten bei Raumtemp. aus 215 mg (0.83 mmol) **14** 29.7 ml (1.24 mmol) CH₄ (75%) frei.

Umsetzung von **14** mit cod:

- a) In eine Lösung von 377 mg (1.8 mmol) **14** in 20 ml Ether wurde bei Raumtemp. 1 ml (8.1 mmol) cod gegeben. Nach 24 h wurde die Lösung auf -30°C abgekühlt. Es kristallisierte **14** unverändert wieder aus.
- b) Nach Umsetzung von 354 mg (1.7 mmol) **14** mit 15 ml cod konnte nach dem Abkondensieren des überschüssigen cod Ni(cod)₂ NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Umsetzung von **14** mit cot:

- a) 460 mg (2.24 mol) **14** wurden bei 25°C mit 15 ml cot versetzt. Es entstanden 26.5 ml (1.14 mmol) Ethan (98%).
- b) Zu einer Lösung von 659 mg (3.2 mmol) **14** in 20 ml Ether wurden 0.36 ml (3.7 mmol) cot gegeben. Nach 24 h wurde die gelbe Lösung abgekühlt und es fiel **14** unverändert wieder aus (Nachweis durch ¹H-NMR-Spektrum).

Umsetzung von **14** mit CO:

- a) Eine Lösung von 528.5 mg (2.58 mmol) **14** in 20 ml Ether nahm bei 25°C 236 ml (9.83 mmol) CO (3.8 CO/Ni) auf. In der Gasphase wurden 30.9 ml (1.29 mmol, 98%) Ethan nachgewiesen. In der klaren Lösung wurde Ni(CO)₄ IR-spektroskopisch identifiziert.
- b) Eine Lösung von 410.6 mg (2.0 mmol) **14** in 20 ml thf nahm bei -78°C 251 ml (10.46 mmol) CO (5.2 CO/Ni) auf. In der Gasphase war kein Ethan oder anderer KW nachweisbar. Nach Zugabe von 7.5 ml P(OPh)₃ wurden bei 80°C Badtemperatur alle flüchtigen Substanzen abdestilliert. Vom erhaltenen Destillat wurde thf größtenteils über

eine kurze Kolonne abdestilliert. Im Rückstand wurden gaschromatographisch ca. 21 mg (0.29 mmol) Butadien (ca. 25%) nachgewiesen. Der Response-Faktor von Butadien wurde abgeschätzt.

Umsetzung von **14** mit PMe_3 :

a) Zu einer Lösung von 827 mg (4.03 mmol) **14** in 50 ml Ether wurden 310 mg (3.77 mmol) PMe_3 bei -78°C gegeben. Es fand keine Reaktion statt. Aus der Lösung kristallisierte **14** aus.

b) Zu einer Lösung von 360 mg (1.75 mmol) **14** in 50 ml Ether wurden bei -78°C 0.36 ml (3.51 mmol) PMe_3 langsam getropft. Die gelbe Lösung wurde allmählich rot. Nach Zugabe von wenig Pentan fielen farblose Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, gewaschen und bei -30°C im ÖPV getrocknet wurden. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum lag reines $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ vor ($\delta_{\text{P}} = -22.4$). Die Zugabe von drei Moläquivalenten PMe_3 führte zur Bildung von $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ und weiteren, nicht identifizierten Phosphan-Nickel-Komplexen.

Thermische Zersetzung von **14**:

a) Die Erwärmung von 188 mg (0.92 mmol) **14** auf 85°C lieferte 23.4 ml (0.97 mmol) Methan (1.05/Ni) und 3 ml (0.12 mmol) Ethan (0.13/Ni).

b) 571 mg (2.78 mmol) **14** wurden in 7 g Cyclohexen suspendiert und auf 50°C erwärmt. In der Gasphase konnten 43 ml (1.8 mmol) Methan (0.65/Ni) und 4.3 ml (0.18 mmol) Ethan (0.065/Ni) nachgewiesen werden. Das Cyclohexen wurde bei 25°C abkondensiert. Im Kondensat fanden sich neben Cyclohexen 2.9 mmol Cyclohexan und 1.6 mmol Benzol. Weitere Produkte waren nicht nachweisbar.

c) 424 mg (2.07 mmol) **14** wurden in 30 ml $n\text{-Bu}_2\text{O}$ und 2 ml Cyclohexen gelöst und auf 70°C erhitzt. Nach 12 h wurde das Lösungsmittel abkondensiert. Im Kondensat wurden 136 mg (1.6 mmol) Cyclohexan und 78 mg (1 mmol) Benzol nachgewiesen.

d) Die thermische Zersetzung von 663.7 mg (3.28 mmol) **14** in 2,5-Dimethyltetrahydro-

furan lieferte bei 80°C 197 ml Gas, dessen quantitative Zusammensetzung aufgrund von zudem vorhandenem Dimethyl-thf nicht bestimmt wurde konnte (Argon, Methan, geringe Mengen Ethan).

Verhalten von **14** gegenüber $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**20**):

Eine aus 1.195 g (5.15 mmol) $\text{Ni}(\text{cdt})$ in 20 ml Ether hergestellte und filtrierte Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**20**) wurde bei -78°C in eine Lösung von 935 mg (4.56 mmol) **14** in 100 ml Ether gegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf 0°C erwärmt. Aus der von wenig ausgefallenem Nickel abfiltrierten klaren gelben Lösung kristallisierte **14** aus.

Verhalten von **14** gegenüber MgMe_2 (**32a**):

In eine Lösung von 456 mg (2.23 mmol) **14** in 50 ml Ether wurde bei -30°C eine Lösung von 119 mg (2.2 mmol) MgMe_2 in 10 ml Ether gegeben. Da keine Reaktion erkennbar war, wurde auf 25°C erwärmt. Aus der von wenig ausgefallenem Nickel abfiltrierten klaren, gelben Lösung kristallisierte **14** in der Kälte wieder aus.

Verhalten von **14** gegenüber AlMe_3 :

In eine Lösung von 492 mg (2.4 mmol) **14** in 50 ml Toluol wurden 0.23 ml (2.4 mmol) AlMe_3 bei -78°C gegeben. Über Nacht fielen geringe Mengen Nickel(0) aus, die abfiltriert wurden. Aus der leicht roten Lösung wurden nach dem Übersichten mit 5 ml Pentan gelbe Kristalle isoliert. Ausbeute 259 mg. Laut ^1H -NMR-Spektrum lag $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ vor.

Verhalten von **14** gegenüber CH_3Li :

In eine Lösung von 676 mg (3.3 mmol) **14** in 200 ml Ether wurden 3.3 ml einer 2m Lösung CH_3Li bei -78°C gegeben. Die Lösung wurde ohne sichtliche Reaktion bis auf 25°C erwärmt. Es fand keine Gasentwicklung statt. Aus der Lösung kristallisierte durch Abkühlen auf -78°C **14** aus.

Verhalten von **14** gegenüber BuLi:

Zu einer Suspension von 607 mg (2.96 mmol) **14** in 30 ml Ether wurden bei -78°C 1.83 ml (2.9 mmol) BuLi gegeben. Bis -10°C keine erkennbare Reaktion statt. **14** ließ sich durch Abkühlen wieder zurückgewinnen.

Umsetzung von **14** mit KO^tBu:

540 mg (2.64 mmol) **14** und 298 mg KO^tBu wurden jeweils in 50 ml thf gelöst und bei -78°C zusammengegeben. Die Lösung wurde beim Erwärmen auf $+10^{\circ}\text{C}$ hell rot. In der Gasphase waren Spuren (unter 2%) Methan nachweisbar. Aus der roten Lösung konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden.

Verhalten von **14** gegenüber Ethen:

In eine Lösung von 201 mg (0.98 mmol) **14** in 40 ml Ether wurden bei 25°C 152 ml Ethen unter Normaldruck eingeleitet. Nach 2 h wurde in der Gasphase nur Ethen nachgewiesen. Aus der abgekühlten Lösung fiel **14** unverändert aus.

Umsetzung von **14** mit Ethin:

In eine Lösung von 261 mg (1.27 mmol) **14** in 50 ml Ether wurde bei -78°C 250 ml (10.4 mmol) Ethin eingeleitet. Beim Erwärmen auf -10°C fiel Nickel(0) aus. In der Gasphase waren 9.9 ml (0.41 mmol) Ethan (64%) nachweisbar. Die Lösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Im Kondensat wurden 78 mg Benzol nachgewiesen. 30% des eingesetzten Ethin waren trimerisiert.

XX.2. (N,N,N',N',-Tetramethylethylendiamin)(tetracyanoethen)nickel(0) (56)

In eine Lösung von 545 mg (2.66 mmol) **14** in 60 ml Ether wurden bei -30°C 332 mg (2.7 mmol) Tetracyanoethen (tce), gelöst in 50 ml Ether, gegeben. Die gelbe Lösung wurde sofort tiefrot, und das gleichfarbige Produkt fiel als feiner Niederschlag aus. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit Ether und Pentan zweimal gewaschen und 2 h im ÖPV getrocknet. Ausbeute: 807 mg (2.66 mmol; 98%)

$C_{12}H_{16}N_6Ni$ (303.01)	Ber.	C 47.57	H 5.32	N 27.73	Ni 19.38
	Gef.	C 47.73	H 5.15	N 27.55	Ni 19.51

IR (KBr): 2230 und 2180 cm^{-1} ($C\equiv N$)

XX.3. (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(tetrafluorethen)nickel(0) (57)

a) In eine Lösung von 765 mg (3.73 mmol) **14** in 100 ml Ether wurden bei -60°C 400 ml C_2F_4 (16.6 mmol) eingeleitet. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. wurden 38 ml Ethan (85%) frei. Aus der klaren gelben Lösung kristallisierte bei -78°C das Produkt in gelben Nadeln aus. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, gewaschen und im ÖPV getrocknet. Durch Umkristallisieren aus thf wurden geringe Mengen **14** abgetrennt. Ausbeute: 665 mg (2.42 mmol; 65%)

b) In eine aus 1.20 g (5.2 mmol) Ni(cdt) in 40 ml Ether hergestellte Lösung von $Ni(C_2H_4)_3$ wurden 0.8 ml tmeda gegeben und bei -78 °C 234 ml (9.75 mmol) C_2F_4 eingeleitet. Es fiel sofort ein blaßgelber Niederschlag aus, der abfiltriert und bei -30°C im HV getrocknet wurde. Ausbeute: 1.39 g (5.05 mmol; 97%)

Die Substanz zersetzt sich bei 112°C unter Abscheidung von Nickel.

$C_8H_{16}F_4N_2Ni$ (274.93)

Ber. C 34.95 H 5.87 F 27.64 N 10.19 Ni 21.35

Gef. C 35.11 H 5.92 F 27.52 N 10.25 Ni 21.29

200 MHz- 1H -NMR ($[D_8]THF$): $\delta_H = 2.69$ (NCH_3) und 2.35 (NCH_2)

75 MHz- ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$): $\delta_C = 109$ (t, CF_2 , $J_{FC} = 350$ Hz), 58.72 (t, NCH_2) und 48.62 (q, NCH_3)

IR (KBr): 1650 cm^{-1} ($C=C$)

Verhalten von **57** gegenüber C_2F_4 :

In eine Lösung von 660 mg (2.4 mmol) **57** in 20 ml thf wurde bei Raumtemp. 75 ml C_2F_4 (3.1 mmol) eingeleitet. Nach 24 h kristallisierten bei $-30^\circ C$ 338 mg **57** wieder aus.

XX.4. (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)bis(acrylsäuremethylester)nickel(0) (**59**)

a) In eine Lösung von 625 mg (3.05 mmol) **14** in 50 ml Ether wurden bei $-30^\circ C$ 563 mg (6.54 mmol) ame gegeben. Die gelbe Lösung färbte sich allmählich rot. Bei $-30^\circ C$ kristallisierte das Produkt in Form roter Kuben aus. Diese wurden von der Mutterlauge befreit, mit Pentan gewaschen und 2 h im ÖPV bei $0^\circ C$ getrocknet. Ausbeute: 1.022 g (3.01 mmol; 98%)

b) In eine Lösung von 2.31 g (9.9 mmol) $Ni(cdt)$ in 15 ml Ether wurden 1.21 g (10.42 mmol) tmeda und 1.70 g (19.7 mmol) ame bei Raumtemp. gegeben. Die klare Lösung färbte sich langsam dunkelrot. Bei $-30^\circ C$ kristallisierte das Produkt in orangeroten Kuben aus. Die Kristalle wurden wie oben isoliert, gewaschen und im ÖPV getrocknet. Ausbeute: 2.25 g (6.49 mmol; 65%)

Die Substanz zersetzt sich bei $109^\circ C$. In Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit bei Raumtemp. Nickel ab.

$C_{14}H_{28}O_4N_2Ni$ (347.1)

Ber. C 48.45 H 8.13 N 8.07 Ni 16.91

Gef. C 48.59 H 7.96 N 7.89 Ni 16.66

NMR-Daten im theoretischen Teil.

XX.5. (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)bis(methylvinylketon)nickel(0) (60)

a) In eine Lösung von 1.05 g (5.1 mmol) **14** in 20 ml Ether wurden bei $-30^{\circ}C$ 741 mg (10.6 mmol) Methylvinylketon gegeben. Die gelbe Lösung wurde sofort rot und es schieden sich langsam rote Kristalle ab. Sie wurden wie oben beschrieben isoliert, mit Pentan gewaschen und bei $-30^{\circ}C$ im ÖPV getrocknet. Ausbeute: 1.21 g (3.85 mmol; 75%)

b) In eine aus 751 mg (3.2 mmol) $Ni(cdt)$ hergestellte und abfiltrierte Lösung von $Ni(C_2H_4)_3$ in 30 ml Ether wurden bei $-40^{\circ}C$ 0.5 ml (3.3 mmol) *tmeda* und 471 mg (6.72 mmol) Methylvinylketon gegeben. Der sofort ausgefallene rote Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei $-20^{\circ}C$ 3 h im ÖPV getrocknet. Ausbeute: 807 mg (2.56 mmol; 78%) Der Niederschlag wurde aus *thf*/Pentan umkristallisiert. Die Substanz zersetzt sich nach mehreren Stunden bei Raumtemp.

$C_{14}H_{28}N_2NiO_2$ (315.1)

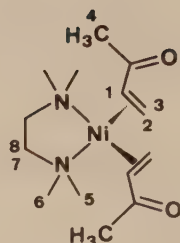
Gef. C 53.36 H 8.98 N 8.86 Ni 18.66

Ber. C 53.37 H 8.96 N 8.89 Ni 18.63

IR(KBr): 3040 cm^{-1} (CH), 1600 cm^{-1} (C=O) und 1360 cm^{-1} (CO-CH₃).

400 MHz- ^1H -NMR-Daten ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C):

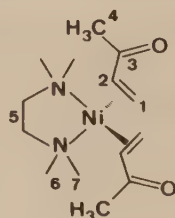
Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1	3.98	dd	2
2	1.93	dd	2
3	2.44	dd	2
4	1.73	s	6
5	2.05	s	6
6	2.49	s	6
7	2.82	m	2
8	2.34	d	2



Kopplungskonstanten: $J_{12} = 8.1 \text{ Hz}$, $J_{13} = 12.1 \text{ Hz}$, $J_{78} = -10.0 \text{ Hz}$.

75.5 MHz- ^{13}C -NMR-Daten ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C):

Kern	δ_{C}	Multipl.	Int.	J_{CH} , Hz
1	45.34	t	2	152
2	66.4	d	überlagert	
3	200.46	s	2	
4	26.7	q	überlagert	
5	60.00	t	2	136
6/7	45.94	q	2	136
	52.03	q	2	136



XXI. Synthese von (Amin)bis(ethen)nickel(0)-Komplexen

XXI.1. (Chinuclidin)bis(ethen)nickel (61)

In eine Lösung von 2.02 g (18.2 mmol) Chinuclidin und 4.144 g (17.86 mmol) Ni(cdt) in 30 ml Ether wurde zwischen -10°C und 0° Ethen bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Übersichten der klaren gelborangen Lösung mit 5 ml Pentan kristallisierte bei -78°C das Produkt in kleinen gelben Quadern aus. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Pentan gewaschen und bei -40°C 4 h im ÖPV getrocknet. In Lösung zersetzte sich die Substanz bei -30°C , als isolierte Verbindung langsam bei Raumtemp. Ausbeute: 2.20 g (9.7 mmol; 54.5%)

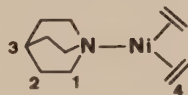
$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NNi}$ (221.01)

Ber. C 58.46 H 9.37 N 6.20 Ni 25.98

Gef. C 58.44 H 9.35 N 6.30 Ni 26.12

400 MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol), 75.5 MHz- ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ THF) -80°C :

Kern	δ_{H}	Int	δ_{C}	Int
1	2.77	6H	53.62	2C
2	1.00	6H	27.35	2C
3	1.28	1H	21.16	1C
4	2.95	8H	55.71	4C



Umsetzung von 61 mit cot:

In eine Lösung von 615 mg (2.73 mmol) 61 in 20 ml thf wurden 600 mg (5.6 mmol) cot bei -30°C gegeben. Die gelbe Lösung wurde sofort dunkelbraun, und beim Erwärmen auf Raumtemp. wurden 124 ml (5.2 mmol) Ethen (1.98/Ni) freigesetzt.

Umsetzung von **61** mit cod:

Die Zugabe von 371 mg (3.46 mmol) cod in eine Lösung von 390 mg (1.72 mmol) **61** in 10 ml thf bei -30°C setzte 57.2 ml (2.38 mmol) Ethen (1.38/Ni) frei; es fiel $\text{Ni}(\text{cod})_2$ aus, das abfiltriert, gewaschen und bei Raumtemp. getrocknet wurde. Ausbeute: 310 mg (1.1 mmol; 65%)

Umsetzung von **61** mit CO zu $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Ni}(\text{CO})_3$ (**62**):

In eine Lösung von 1.72 g (7.8 mmol) **61** in 40 ml Ether wurden bei 0°C 254 ml (10.58 mmol) CO (1.35/Ni) eingeleitet. Der dabei ausfallende dunkelbraune Niederschlag wurde abfiltriert. Das gelbe Produkt wurde aus dem klaren gelben Filtrat durch abkondensieren des Lösungsmittels bei -30°C im ÖPV erhalten. Ausbeute Rohprodukt: 756 mg (3.0 mmol; 37%)

Die Substanz wurde aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute 395 mg (1.59 mmol; 20%)

IR (thf-Lösung): 2030 cm^{-1} (CO, A_1) und 1970 cm^{-1} (CO, E)

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NNiO}_3$ (253.9)

Ber. C 47.30 H 5.16 N 5.50 Ni 23.12

Gef. C 47.35 H 5.18 N 5.12 Ni 23.26

Die Umsetzung von **61** mit CO unterhalb von 0°C führte zu keinem einheitlichen Produkt.

XXI.2. (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan)bis[di(ethen)nickel(0)] (**63**)

Eine aus 2.44 g (10.55 mmol) Ni(cdt) hergestellte Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ in 20 ml Ether wurde zusammen mit einer Lösung von 601.3 mg (5.3 mmol) dabco in 20 ml Ether bei -30°C abfiltriert. Aus der klaren gelben Lösung schieden sich bei -50°C feine gelbe Kristalle ab, die isoliert, gewaschen und bei -30°C getrocknet wurden. Ausbeute: 378 mg (1.1 mmol; 20.9%)

Die Substanz ist kurzfristig bei Raumtemp. stabil.

$C_{14}H_{28}N_2Ni_2$ (341.8)

Gef. C 49.30 H 8.22 N 8.31 Ni 34.09

Ber. C 49.20 H 8.26 N 8.20 Ni 34.35

400 MHz- 1H -NMR (D_8 THF, $-80^\circ C$): $\delta_H = 3.17$ (12H, NCH_2), 2.41 (16H, C_2H_4).

75 MHz- ^{13}C -NMR ($[D_8]$ Toluol, $-105^\circ C$): $\delta_C = 55.8$ (4C, C_2H_4), 52.6 (6C, NCH_2).

XXI.3. (Diethylamin)bis(ethen)nickel(0) (64)

2.23 g (9.6 mmol) Ni(cdt) und 735.9 mg (10.0 mmol) Et_2NH wurden zusammen in 30 ml Pentan gelöst und bei $-10^\circ C$ mit Ethen umgesetzt. Nach 1 h wurde die gelbe Lösung abfiltriert und auf $-78^\circ C$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur schieden sich lange nadelförmige Kristalle ab, die isoliert, gewaschen und bei $-30^\circ C$ im ÖPV getrocknet wurden. Ausbeute: 1.02 g (5.43 mmol; 56.5%)

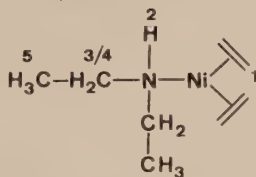
$C_8H_{19}NNi$ (187.96)

Gef. C 50.98 H 10.30 N 7.38 Ni 31.31

Ber. C 51.12 H 10.19 N 7.45 Ni 31.24

200 MHz- 1H -NMR-Spektrum ($[D_8]$ THF, $-80^\circ C$)

Kern	δ	Multipl.	Int
1	2.3	s	8
2	4.74	m	1
3	2.82	m	2
4	2.65	m	2
5	1.11	t	6



Kopplungskonstanten: $J_{23} = 3.4$ Hz; $J_{24} = 11.4$ Hz; $J_{34} = -10.9$ Hz; $J_{35} = 7.1$ Hz und $J_{45} = 7.3$ Hz.

75 MHz- ^{13}C -NMR-Daten ($[D_8]$ THF, $-80^\circ C$): $\delta_C = 51.45$ (t, C_2H_4 , $J_{CH} = 153$ Hz);

49.78 (t, CH_2 , $J_{CH} = 135$ Hz); 15.66 (q, CH_3 , $J_{CH} = 126$ Hz).

XXI.4. (Pyridin)bis(ethen)nickel(0) (65)

In eine Lösung von 3.19 g (13.7 mmol) Ni(cdt) und 1.10 g (13.9 mmol) Pyridin in 20 ml Ether wurden bei -10°C Ethen eingeleitet. Nach 1.5 h wurde die hellrote Lösung abfiltriert und auf -78°C abgekühlt. Es schieden sich über Nacht feine gelbe Kristalle ab, die isoliert, gewaschen und bei -30°C im ÖPV getrocknet wurden. Ausbeute: 1.57 g (8.14 mmol; 59%)

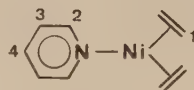
$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NNi}$ (193.98)

Gef. C 55.72 H 6.78 N 7.10 Ni 30.15

Ber. C 55.72 H 6.75 N 7.25 Ni 30.26

200 MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ THF), 75.5 MHz- ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ THF), -80°C :

Kern	δ_{H}	Int	δ_{C}	Int
1	2.51	8H	55.42	4C
2	8.79	2H	152.67	2C
3	7.41	2H	125.51	2C
4	7.80	1H	136.21	1C



XXI.5. (Ammoniak)bis(ethen)nickel(0) (66)

In eine aus 1.94 g (8.37 mmol) Ni(cdt) in 30 ml Pentan hergestellte und abfiltrierte Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ wurden bei -78°C 320 mg (18.83 mmol) NH_3 gegeben. Es fiel sofort ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert, zweimal mit Pentan gewaschen und 1.5 h im HV bei -78°C getrocknet wurde. Ausbeute: 826 mg (6.3 mmol) 75%. Die Substanz zersetzt sich oberhalb von -50°C .

200 MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -80°C): $\delta_{\text{H}} = 2.74$ (3H, (NH_3)), 2.25 (8H, C_2H_4).

XXII. Literaturverzeichnis

- 1) a) G. Wilke, *Angew. Chem.* 69 (1957) 397;
b) G. Wilke, *Habilitationsschrift*, RWTH Aachen 1960;
c) G. Wilke, *Angew. Chem.* 75 (1963) 10.
- 2) a) G. Wilke, *Angew. Chem.* 72 (1960) 581;
b) B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 1.
- 3) H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller und G. Wilke, *Makromol. Chem.* 69 (1963) 18.
- 4) G. Burkart, *Dissertation*, Universität Bochum, 1985.
- 5) a) B. Bogdanovic, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E.G. Hoffmann und J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.* 727 (1969) 143;
b) W. Brenner, P. Heimbach, H.J. Hey, E.W. Müller und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 727 (1969) 161.
- 6) I. Tkatchenko, *J. Mol. Cat.* 4 (1978) 163.
- 7) a) Ullmann, *Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl. Bd. 9, S. 676 f; Bd. 11, S. 295 u.297; Bd. 19, S. 49 f, Verlag Chemie, Weinheim 1976;
b) K. Weissmehl und H.J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, S. 213 f und 231 f, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
c) Kirk-Orthner, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed. 1982, Bd. 18, S. 362, John Wiley & Sons, New York.
- 8) a) A. Dräxler und A. Konietzky, *Der Lichtbogen* 205 (1986) 24 (Hauszeitschrift der CW Hüls AG);
b) K.J. Ivin in *Olefin Metathesis*, S. 330 f, Academic Press, London 1983;
c) V. Dragutan, A.T. Balaban und M. Dimonie in *Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerisation of Cyclo-Olefins*, S. 165 f, John Wiley & Sons, New York 1985.

- 9) S. Mitsui und A. Kasahara in The Chemistry of Alkenes, Vol. 2, S. 192;
Ed. J. Zabicky , Interscience Publisher, London 1970.
- 10) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin, Angew. Chem. 67 (1955)
426, 541.
- 11) a) G. Natta, P. Corradini und I.W. Bassi, Makromol. Chem. 33 (1959) 247;
b) A. Abe und T. Hama, J. Polym. Sci. Polym. Lett. B 7 (1969) 427;
c) H.D. Noether, J. Polym. Sci., Part C, 16 (1967) 725;
d) A.D. Ketley und R.J. Ehring, J. Polym. Sci., Part A, Vol. 2, (1964)
4461.
- 12) G.B. Kharas, V.I. Kleiner, L.L. Stotskaya, G.P. Karpacheva, B.A. Krentsel,
N.A. Nechitalo, M.A. Dzyubina, I.A. Litvinov und S.D. Artamonova,
J. Polymer. Sci. 15 (1977) 755.
- 13) V.V. Amerik, D.V. Ivanyukov, F.I. Krentsel, Vysokomol. Soed., Ser. B.,
15, (1973) 500; [Chem. Abstr. 80 (1974) 37481k] .
- 14) G. Wilke und J. King, unveröffentlicht, 1984.
- 15) L.H. Slaugh und E.F. Magoon, J. Org. Chem. 27 (1962) 1037.
- 16) a) P.F. Boyle und K. Nicholas, J. Org. Chem. 40 (1975) 2682;
b) E.K.G. Schmidt und C.H. Thiel, J. Organomet. Chem. 220 (1981) 87.
- 17) Y. Ishii, T. Kagayama, A. Inada und M. Ogawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 56
(1983) 2861.
- 18) H. Degenhardt, Dissertation, RWTH Aachen, 1982.
- 19) K. Ziegler , H. Martin und F. Krupp. Liebigs Ann. Chem. 629 (1960) 14.
- 20) I.E. Levine (Cal. Res. Corp., San Francisco, Cal) D.B.P. 1 156 784
(29.11.1960, 7.11.1963) [Chem. Abstr. 60 (1963) P 11916g];
US 3 154 594 (27.4.1964, 24.4.1962) [Chem. Abstr. 62 (1965) 2721c].

- 21) V.P. Yur'ev, A.V. Kuchin, I.M. Salimgareeva, G.A. Kozhevnikova, V.I. Kleiner und G.A. Tolstikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim*, 1974 2553; [Chem. Abstr. 82 (1975) 72550v].
- 22) a) E. Wiberg und R. Bauer, *Chem. Ber.* 85 (1952) 593;
b) E.C. Ashby und R.D. Schwartz, *Inorganic Synthesis XVII*, 2 (1977), McGraw Hill Book Comp.
- 23) a) W.E. Lindsell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, S 201, Herausg. G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Pergamon Press, Oxford 1982;
b) H. Podall und W.E. Foster, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1848;
c) S.M. Blitzler, T.H. Pearson (Ethyl Corp.) US 2 959625 (8.11.1960) [Chem. Abstr. 55 (1961) 22134e].
- 24) E.C. Ashby und T. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1978, 30.
- 25) B. Bogdanovic, Shi-t sien Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky und B. Spliethoff, *Angew. Chem.* 92 (1980) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 818.
- 26) B. Bogdanovic, M. Schwickardi und P. Sikorsky, *Angew. Chem.* 94 (1982) 206; *Angew. Chem. Suppl.*, 1982, 457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 199.
- 27) U. Westebbe, Dissertation, Universität Bochum, 1985.
- 28) W.E. Becker und E.C. Ashby, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 954.
- 29) Lit. 23a, S. 193.
- 30) Y. Ohbe und T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 45 (1972) 2947.
- 31) V. Grignard, *Compt. Rend.* 130 (1900) 1322.
- 32) a) W. Schlenck und W. Schlenck, *Chem. Ber.* 62 (1929) 920;
b) Siehe Lit. 23a, S 181 f.

- 33) a) K. Ziegler, K. Nagel und M. Patheiger, Z. Anorg. Allg. Chem. 282 (1955) 345.
b) Lit. 23a, S. 198.
- 34) H. Felkin und G. Swiercewski, Tetrahedron Lett. 31 (1975) 2735.
- 35) H.L. Finkbeiner und G.D. Cooper, J. Org. Chem. 27 (1962) 3395.
- 36) a) L. Farady, L. Bencze und L. Marko, J. Organomet. Chem. 10 (1967) 505;
b) L. Farady, L. Bencze und L. Marko, J. Organomet. Chem. 17 (1969) 107.
- 37) F. Sato, Y. Mori und M. Sato, Chem. Lett. 1978, 823.
- 38) Organikum, Autorenkollektiv, 15. Auflage, 4. überarb. Ausg.,
S. 623, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1985.
- 39) H. Priemer, Dissertation, Universität Bochum, 1987.
- 40) a) B. Bogdanovic, K.H. Claus, S. Gürtzgen, B. Spliethoff und U. Wilczok,
J. Less-Commen Met. 131 (1987) 163;
b) S. Gürtzgen, Dissertation, Universität Bochum, 1986.
- 41) Lit. 23a, S. 206f.
- 42) K. Ziegler und E. Holzkamp, Liebigs Ann. Chem. 605 (1957) 93.
- 43) J.L. Atwood und G.D. Stucky, J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 2538.
- 44) B. Bogdanovic und B. Spliethoff, Chem. Ing. Tech. 55 (1983) 156.
- 45) a) K. Ziegler, Brennstoffchemie 35 (1954) 321;
b) siehe ¹⁰⁾;
c) K. Ziegler, H.G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider,
M. Söll und W.R. Kroll, Liebigs Ann. Chem. 629 (1960) 121;
d) K. Ziegler, H.G. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke, E.W. Duck
und W.R. Kroll, Liebigs Ann. Chem. 629 (1960) 172.

- 46) K. Fischer, K. Jonas, A. Mollbach und G. Wilke, Z. Naturforsch. 39b (1984) 1011.
- 47) H. Lehmkuhl in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller,) 4. Aufl., Bd XIII,4, S. 25 und 35, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- 48) a) K. Ziegler, H.G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567 (1950) 195;
b) K. Ziegler (Nach Arbeiten von K. Ziegler und H.-G. Gellert, zusammen mit H. Kühlnhorn, H. Martin, K. Meyer, K. Nagel, H. Sauer und K. Zosel),Angew. Chem. 64 (1952) 323.
- 49) K. Fischer, K. Jonas, P. Miesbach, R. Stabba und G. Wilke, Angew. Chem. 85 (1973) 1002; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12 (1973) 943.
- 50) a) K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, Angew. Chem. 85 (1973) 620;Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12 (1973) 565;
b) K. Fischer, Dissertation, Universität Bochum, 1973.
- 51) a) K. Jonas, Adv. Organomet. Chem. 19 (1981) 97;
b) K. Jonas und C. Krüger, Angew. Chem. 92 (1980) 513; Angew. Chem.Int. Ed. Engl. 19 (1980) 520;
c) K. Jonas, K.R. Pörschke, C. Krüger und Y.H. Tsay, Angew. Chem. 88 (1976) 682; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15 (1976) 621;
d) K. Pörschke, Dissertation, Universität Bochum, 1975.
- 52) K. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard und C. Krüger, Chem. Ber. 118 (1985) 275.
- 53) K.R. Pörschke, K. Jonas und G. Wilke, unveröffentlicht, zitiert in Lit.⁴⁶⁾.
- 54) K. Fischer, Dissertation, Universität Bochum, 1973.
- 55) W. Kleimann, Dissertation, Universität Bochum, 1983.
- 56) K. Pörschke und C. Krüger, private Mitteilung 1987.
- 57) J.M. Mayer und J.C. Calabrese, Organometallics 3 (1984) 1292.

- 58) A. Cahours, Liebigs Ann. Chem. 114 (1860) 227.
- 59) J. Wanklyn, Liebigs Ann. Chem. 140 (1866) 353.
- 60) W.J. Pope und S.J. Peaches, Proc. Chem. Soc. 23 (1907) 86;
in Chem. Zentralbl. 1907 II 30.
- 61) N. Kondyrew und D. Fomin, J. Russ. Phys. Chem. Ges. 47 (1915) 190;
in Chem. Zentralbl. 1916 I 832.
- 62) a) A. Job und R. Reich, Compt. Rend. 177 (1923) 1439;
b) W. Schlenk und T. Weichselfelder, Chem. Ber. 56 (1923) 2230.
- 63) H. Gilman und M. Lichtenwalter, J. Amer. Chem. Soc. 61 (1939) 967.
- 64) M.S. Kharasch und E.K. Fields, J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 2316.
- 65) R.J.P. Corriu und J.P. Masse, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 144.
- 66) K. Tamao, K. Sumitani und M. Kumada, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 4374.
- 67) M. Kumada, Pure Appl. Chem. 52 (1980) 669.
- 68) D.G. Morrell und J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 7262.
- 69) S. Koniya, Y. Abe, A. Yamamoto und T. Yamamoto, Organometallics 2 (1983) 1466.
- 70) a) E. Colomer, R.J.P. Corriu und B. Meunier, J. Organomet. Chem. 71 (1974) 197.
b) F.H. Carre und R.J.P. Corriu, ibid. 74 (1974) 49.
- 71) H. Schenkluhn, Dissertation, Universität Bochum, 1971.
- 72) a) M.L.H. Green, T. Luong-thi, G.A. Moser, I. Packer, F. Pettit und D.M. Roe, J. Chem. Soc. Dalton 1976, 1988;

- b) K. Prout und R.A. Forder, Acta Cryst., B, 31 (1975) 852.
- 73) a) K. Jonas, G. Koepe und C. Krüger, Angew. Chem. 98 (1986) 901;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25 (1986) 923;
b) G. Koepe, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1980.
- 74) H. Felkin, P.J. Knowles, B. Meuniers, A. Mitschler, L. Ricard und R. Weiss, J.C.S. Chem. Comm., 1974, 44.
- 75) siehe Lit. 23a, S.199.
- 76) E. Weiss, J. Organomet. Chem. 2 (1964) 314.
- 77) Th. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes und E. Weiss, J. Organomet. Chem. 191 (1980) 1.
- 78) K.H. Thiele, H.K. Müller und W. Brüser, Z. Anorg. Allg. Chem. 345 (1966) 194.
- 79) a) G. Wilke und G. Hermann, Angew. Chem. 78 (1966) 591;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5 (1966) 581;
b) G. Hermann, Dissertation, RWTH Aachen, 1963.
- 80) H.F. Klein, H.H. Karasch, Chem. Ber. 105 (1972) 2628.
- 81) H.C. Clark und L.E. Manzer, J. Organomet. Chem. 59 (1973) 411.
- 82) T. Yamamoto, A. Yamamoto und S. Ikeda, J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 3350.
- 83) P. Binger, M.J. Doyle, C. Krüger und Y.H. Tsay, Z. Naturforsch. 34b (1979) 1289.
- 84) P. Binger, C. Krüger, 1979, private Mitteilung.
- 85) E. Carmona, F. Gonzalez, M.L. Poveda, J.L. Atwood und R.D. Rogers, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1981, 777.

- 86) R. Milczarek, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1986; private Mitteilung.
- 87) a) H. Schwager, Dissertation, Universität Bochum, 1986;
b) R. Neidlein, A. Rufinska, H. Schwager und G. Wilke, Angew. Chem. 98 (1986) 643; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25 (1986) 640;
c) C. Krüger, K. Laakmann, G. Schroth, H. Schwager und G. Wilke, Chem. Ber. 120 (1987) 471.
- 88) Y. Fukuda, K. Sone, J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (1972) 2315.
- 89) N. Hoshino, Y. Fukuda, K. Sone, Chem. Lett., 1979, 437.
- 90) T. Yamamoto, T. Kohara und A. Yamamoto, Chem. Lett., 1976, 1217.
- 91) H.F. Klein, Angew. Chem. 85 (1973) 403; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12 (1973) 402.
- 92) P. Misbach, Dissertation, Universität Bochum, 1969.
- 93) K. Blum, Dissertation, Universität Bochum, 1978.
- 94) K. Jonas, K. Blum und C. Krüger, private Mitteilung 1978.
- 95) a) R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3533;
b) R.G. Pearson, Chem. Ed. 45 (1968) 581.
- 96) W. Schröder, G. Wilke, K. Pörschke, C. Krüger, 1987, Angew. Chem. im Druck;
W. Schröder, Dissertation, Universität Bochum, voraussichtlich 1988.
- 97) a) W. Schröder und K. Pörschke, J. Organomet. Chem. 322 (1987) 385;
b) W. Schröder, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1986.
- 98) In Zusammenarbeit mit W. Schröder.

- 99) C.S. Cundy, M. Green und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. (A), 1970, 1647.
- 100) A. Greco, M. Green, S.K. Shakshooki und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Chem.Comm., 1970, 1374.
- 101) K. Pörschke, 1986, private Mitteilung.
- 102) P.K. Maples, M. Green, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, 388.
- 103) J. Browning und B.P. Penfold, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1973, 198.
- 104) P. Binger, A. Bringmann, 1986, private Mitteilung.
- 105) a) J.A.K. Howard, J.C. Spencer und S.A. Mason, Proc. R. Soc. London, A 386, (1983) 145;
b) M. Green, J.A.K. Howard, J.C. Spencer und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1975, 449.
- 106) J.A.K. Howard, P. Mitprachachon und A. Roy, J. Organomet. Chem. 235 (1982) 375.
- 107) L.J. Guggenberger und R. Cramer, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 3779.
- 108) J.A. Evans und D.R. Russel, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1971, 197.
- 109) J.L. Carlos, Jr., R.R. Karl, Jr. und S.H. Bauer, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1974, 177.
- 110) K.L. Gallaher, A. Yokozeki und S.H. Bauer, J. Phys. Chem. 78 (1974) 2389.
- 111) K. Angermund, 1986, private Mitteilung.
- 112) P. Binger und T.R. Martin, private Mitteilung.
- 113) R. Salz, Dissertation, Universität Bochum, 1976.

- 114) K. Sperling, Dissertation, Universität Bochum, 1984.
- 115) P. Binger, 1979, private Mitteilung.
- 116) C.A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 2953.
- 117) W. Hieber, J. Ellermann und E. Zahn, Z. Naturforsch. 18b (1963) 589.
- 118) H. Behrens und H. Zizlsperger, J. Prakt. Chem. 14 (1961) 249.
- 119) K. Nützel, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 13/2a, S. 521f, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 120) G.E. Coates und J.A. Heslop, J. Chem. Soc. (A), 1966, 26.
- 121) L.I. Zakharkin, Zh. Obshchei Khim. 34 (1964) 3125.
- 122) a) J.J. Eisch in Organometallic Syntheses, Bd. 2, S. 106 f, Academic Press, New York 1981;
b) H.E. Zieger und J.D. Roberts, J. Org. Chem. 34 (1969) 1976.
- 123) a) H. Lehmkuhl und K. Mehler, Liebigs Ann. Chem. 1978, 1841;
b) J.St. Denis, J.P. Oliver, T.W. Dolzine und J.B. Smart, J. Organomet. Chem. 71 (1974) 315.
- 124) D. Thoennes und E. Weiss, Chem. Ber. 111 (1978) 3381.
- 125) a) A.C. Cope, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 2238;
b) W. Strohmeier, Chem. Ber. 88 (1955) 1218.

L e b e n s l a u f

Name: Wilfried Kaschube
Geburtsdatum: 1. Juni 1957
Eltern: Waldemar und Hildegard Kaschube
Familienstand: verheiratet

Ausbildung

1964-1968 Martin-Luther-Volksschule in Hamm/Westf. und Wartburg-Volksschule in Everswinkel
1968-1977 Ratsgymnasium in Münster
Juni 1977 Reifeprüfung
Juli 1977 - Sept. 1978 Grundwehrdienst
WS 1978/79 Beginn des Chemie-Studiums an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster
Dez. 1980 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Juni 1983 Mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Aug. 1983 - Mai 1984 Diplom-Arbeit unter Leitung von Prof. Dr. Th. Kauffmann am Organisch-Chemischen Institut in Münster
Juli 1984 Beginn der Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. G. Wilke am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr
SS 1985 Wechsel zur Ruhr-Universität Bochum



